

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年11月15日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第324150号

出願人

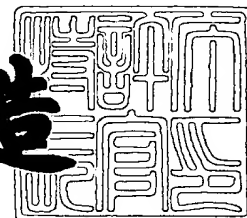
Applicant(s):

戸田工業株式会社

2000年10月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3085527

【書類名】 特許願

【整理番号】 F964

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸田工業株式会  
社創造センター内

    【氏名】 林 一之

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸田工業株式会  
社創造センター内

    【氏名】 森井 弘子

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸田工業株式会  
社創造センター内

    【氏名】 神垣 守

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県小野田市新沖 1 丁目 1 番 1 号戸田工業株式会社小  
野田工場内

    【氏名】 田中 泰幸

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県広島市中区舟入南 4 丁目 1 番 2 号戸田工業株式会  
社創造センター内

    【氏名】 岩崎 敬介

【特許出願人】

    【識別番号】 000166443

    【氏名又は名称】 戸田工業株式会社

    【代表者】 戸田 俊行

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 001029

特平 1 1 - 3 2 4 1 5 0

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体用針状磁性粒子粉末及び該針状磁性粒子粉末を用いた磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末を芯粒子粉末とし、該芯粒子粉末の粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されており、該被覆の少なくとも 1 部に上記芯粒子粉末 100 重量部に対して 10 重量部を超え、40 重量部以下のカーボンブラックが付着されている平均長軸径が 0.051～0.35  $\mu\text{m}$  の針状黒色複合磁性粒子粉末であって、該針状黒色複合磁性粒子粉末のミリスチン酸吸着量が 0.01～0.3  $\text{mg}/\text{m}^2$  であることを特徴とする磁気記録媒体用針状磁性粒子粉末。

【請求項 2】 コバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の粒子表面に下層としてアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた 1 種又は 2 種以上が被覆され、上層としてアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されており、該被覆の少なくとも 1 部に上記芯粒子粉末 100 重量部に対して 10 重量部を超え、40 重量部以下のカーボンブラックが付着されている平均長軸径が 0.051～0.35  $\mu\text{m}$  の針状黒色複合磁性粒子粉末であって、該針状黒色複合磁性粒子粉末のミリスチン酸吸着量が 0.01～0.3  $\text{mg}/\text{m}^2$  であることを特徴とする磁気記録媒体用針状磁性粒子粉末。

【請求項 3】 非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される磁性粒子粉末及び結合剤樹脂を含む磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、上記磁性粒子粉末が請求項 1 又は請求項 2 記載の針状磁性粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、粒子表面から脱離するカーボンブラックが少ないことによってビケル中での分散性が優れていると共に、より優れた黒色度とより低い体積固有抵抗値を有しており、しかもミリスチン酸吸着量が抑制された針状磁性粒子粉末を提供すると共に、表面が平滑であって、より小さい光透過率とより低い表面電気抵抗値を有しており、しかも、摩擦係数が小さく、走行耐久性が優れている磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0002】

【従来の技術】

近年、ビデオ用、オーディオ用磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が進むにつれて、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化、即ち、高密度記録化、高出力特性、殊に周波数特性の向上、低ノイズ化の要求が益々強まっている。

【0003】

殊に、ビデオテープの高密度記録化に対する要求は益々強まっており、従来のビデオテープに比べ、記録されるキャリアー信号の周波数が益々高くなっている。即ち、短波長領域に移行しており、その結果、磁気テープの表面からの磁化深度が著しく浅くなっている。

【0004】

短波長信号に対して、磁気記録媒体の出力特性、殊に、S/N比を向上させるためには、磁性粒子粉末の微粒子化、磁気記録層の薄層化、磁性粒子粉末の高分散化及び磁性塗膜表面の平滑化が要求されている。

【0005】

一方、現在、特にビデオテープ等の磁気記録媒体の終端判定は、磁気記録媒体の光透過率の大きい部分をビデオデッキによって検知することにより行われている。前述した通り、磁気記録媒体の高性能化の要求に伴って、磁気記録層中に分散されている磁性粒子粉末が微粒子化し、磁気記録媒体が薄層化すると、磁気記録層全体の光透過率が大きくなり、ビデオデッキによる検知が困難となる。そこで、磁気記録層にカーボンブラック微粒子粉末を磁性粒子粉末 100 重量部に対

して通常 6 ～ 1 2 重量部程度添加して光透過率を小さくすることが行われている。そのため、現行のビデオテープにおいては磁気記録層へのカーボンブラック微粒子粉末等の添加は必須となっている。

【 0 0 0 6 】

このように、非磁性のカーボンブラック微粒子粉末等を磁気記録層中に多量に添加することは、磁気記録媒体の電磁変換特性を低下させて高密度記録化を阻害するばかりでなく、磁気記録層の薄層化をも阻害する原因となるとともに、カーボンブラック微粒子粉末は、B E T 比表面積値が大きく、溶剤による濡れが悪いという特性を有する事に起因して、ビヒクル中への分散が困難であるため、表面が平滑な磁気記録媒体を得ることが困難になる。

【 0 0 0 7 】

更に、磁気記録媒体は、その表面電気抵抗値が高い場合には、静電的な帯電量の増加を招来することともあいまって、磁気記録媒体の製造時や使用時に、磁気記録媒体の切断くずや塵埃等が磁気記録媒体表面に付着し、その結果、ドロップアウトが増加するという問題がある。そこで、磁気記録媒体は、上述した光透過率を小さくする点からだけではなく、磁気記録媒体の表面電気抵抗値を殊に、 $10^8 \Omega / sq$  程度以下に低下させるために磁気記録層中にカーボンブラック微粒子粉末を添加することが従来から行なわれている。

【 0 0 0 8 】

しかし、磁気記録層中に磁性に関与しないカーボンブラック微粒子粉末等の添加量を増加させることは、上述した通り、磁気記録媒体の電磁変換特性を低下させ、磁気記録層の薄層化を阻害する原因となるとともに、表面の平滑性を低下させることにもなる。

【 0 0 0 9 】

また、カーボンブラック微粒子粉末は、かさ密度が  $0.1 g / cm^3$  程度と低く、かさ高い粉末であるため取り扱いが困難で、作業性が悪いものであり、更に、発ガン性等の安全、衛生面からの問題も指摘されている。

【 0 0 1 0 】

磁気記録媒体の高性能化の要求は、とどまるところがなく、上述した高密度記

録化に加えて、更に走行性等の物理特性の改善も強く要求されている。

【 0 0 1 1 】

磁気記録媒体の走行性は、一般に磁気記録媒体の上層に形成されている磁気記録層中に、磁性粒子粉末に対し 0. 5 ～ 5 重量 % 程度のミリスチン酸やステアリン酸等の脂肪酸（以下、「ミリスチン酸」とする。）を添加し、該ミリスチン酸が徐々に磁気記録層表面に浸み出す様に調整して磁気記録層表面を滑りやすくすることによって確保されている。

【 0 0 1 2 】

磁気記録層表面に浸み出すミリスチン酸の量があまりに少ない場合には、磁気記録媒体の走行性が確保できず、一方、浸み出すミリスチン酸の量が多くなるようにミリスチン酸を磁気記録層中に多量に添加すると磁気記録層中に分散されている磁性粒子粉末の粒子表面にミリスチン酸が優先的に吸着され、磁性粒子粉末と樹脂との吸着が阻害されるため、磁性粒子粉末のビヒクル中における分散が困難となる。更に、非磁性成分であるミリスチン酸の増量による磁気記録媒体の磁気特性の低下、ミリスチン酸が可塑剤として働くことによる磁気記録媒体の強度低下等の問題も生起することとなる。

【 0 0 1 3 】

近時、磁気記録層の薄層化に伴って、添加可能なミリスチン酸の絶対量が低減すると共に、高密度記録化に伴って磁性粒子粉末が微粒子化して B E T 比表面積値が大きくなると磁性粒子粉末の粒子表面に吸着されるミリスチン酸の量が増加するため、磁気記録層表面へのミリスチン酸の浸み出しを調整し磁気記録層の走行性を確保することは益々困難な状況になっている。

【 0 0 1 4 】

そこで、磁気記録層との層厚が益々薄層化する傾向にある中、磁気記録層表面に浸み出すミリスチン酸量を良好に調整して、磁気記録媒体の走行性を確保することが強く要求されている。

【 0 0 1 5 】

従来、磁気記録媒体の電気抵抗及び走行耐久性を改良することを目的として、化学気層成長（C V D）法及び物理蒸着（P V D）法による気相成長、有機化合

物の還元法、炭化水素等の熱分解法、不完全燃焼法により、磁性粉末に対し 0.2~10.0 重量%（磁性粉末 100 重量部に対して 0.2~11.11 重量部に相当する。）の炭素及び／又は黒鉛を粒子表面に被着させた磁性粉末が開示されている（特開平 10-269558 号）。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

表面が平滑であって、より小さい光透過率とより低い表面電気抵抗値とを有しており、しかも、摩擦係数が小さく、走行耐久性が優れている磁気記録媒体は、現在最も要求されているところであるが、このような諸特性を十分満たす磁気記録媒体は未だ得られていない。

【0017】

即ち、前出特開平 10-269558 号に記載の磁性粉末は、粒子表面のカーボンが脱離しやすいため、この磁性粉末を用いて製造した磁気記録媒体は、光沢度、表面粗度、線吸収係数、摩擦係数及び走行耐久性のいずれも悪いものである。

【0018】

そこで、本発明は、表面が平滑であって、より小さい光透過率とより低い表面電気抵抗値とを有しており、しかも、摩擦係数が小さく、走行耐久性が優れている磁気記録媒体を得るために用いられる針状磁性粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0019】

【課題を解決する為の手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0020】

即ち、本発明は、コバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末を芯粒子粉末とし、該芯粒子粉末の粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されており、該被覆の少なくとも一部に上記芯粒子粉末 100 重量部に対して 10 重量部を超え、40 重量部以下のカーボンプラックが付着されている平均長軸径が 0.0



51 ~ 0.35  $\mu\text{m}$  の針状黒色複合磁性粒子粉末であって、該針状黒色複合磁性粒子粉末のミリスチン酸吸着量が 0.01 ~ 0.3  $\text{mg}/\text{m}^2$  であることを特徴とする磁気記録媒体用針状磁性粒子粉末である（発明 1）。

【0021】

また、本発明は、コバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の粒子表面に下層としてアルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた 1 種又は 2 種以上が被覆され、上層としてアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されており、該被覆の少なくとも 1 部に上記芯粒子粉末 100 重量部に対して 10 重量部を超え、40 重量部以下のカーボンブラックが付着されている平均長軸径が 0.051 ~ 0.35  $\mu\text{m}$  の針状黒色複合磁性粒子粉末であって、該針状黒色複合磁性粒子粉末のミリスチン酸吸着量が 0.01 ~ 0.3  $\text{mg}/\text{m}^2$  であることを特徴とする磁気記録媒体用針状磁性粒子粉末である（発明 2）。

【0022】

また、本発明は、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される磁性粒子粉末及び結合剤樹脂を含む磁気記録層とからなる磁気記録媒体において、上記磁性粒子粉末が発明 1 又は発明 2 記載の針状磁性粒子粉末であることを特徴とする磁気記録媒体である（発明 3）。

【0023】

本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

【0024】

先ず、本発明に係る磁気記録媒体用針状磁性粒子粉末について述べる。

【0025】

本発明に係る針状磁性粒子粉末は、芯粒子粉末であるコバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末の粒子表面に、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されており、該被覆の少なくとも 1 部にカーボンブラックが付着されている針状黒色複合磁性粒子粉末である。

【0 0 2 6】

本発明における芯粒子粉末であるコバルト針状磁性酸化鉄粒子粉末は、マグネタイト粒子粉末 ( $\text{FeO}_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ( $0 < x \leq 1$ )、マグヘマイト粒子粉末 ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )、マグヘマイトとマグネタイトとの中間酸化物であるベルトライド化合物等の針状磁性酸化鉄粒子粉末の粒子表面にコバルト又はコバルトと鉄等を被着させた粒子粉末である。

【0 0 2 7】

本発明における芯粒子粉末である鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末は、針状鉄金属磁性粒子粉末や鉄と鉄以外の Co、Al、Ni、P、Zn、Si、B、希土類金属等を含む針状鉄合金磁性粒子粉末等である。

【0 0 2 8】

本発明における芯粒子粉末の粒子形状は、針状を呈している。ここで「針状」とは、文字どおりの針状はもちろん、紡錘状や米粒状などを含む意味である。

【0 0 2 9】

針状磁性粒子粉末の粒子サイズは、平均長軸径  $0.05 \sim 0.34 \mu\text{m}$  が好ましく、より好ましくは  $0.05 \sim 0.33 \mu\text{m}$ 、更により好ましくは  $0.05 \sim 0.32 \mu\text{m}$  である。

【0 0 3 0】

平均長軸径が  $0.34 \mu\text{m}$  を超える場合には、得られる針状黒色複合磁性粒子粉末もまた粗大粒子となり、これを用いて磁気記録層を形成した場合には、塗膜の表面平滑性が損なわれやすい。平均長軸径が  $0.05 \mu\text{m}$  未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、芯粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシラン又はポリシロキサンによる均一な被覆処理及びカーボンプラック微粒子粉末による均一な付着処理が困難となる。

【0 0 3 1】

芯粒子粉末の軸比は  $2.0 \sim 20.0$  が好ましく、より好ましくは  $2.5 \sim 18.0$ 、更により好ましくは  $3.0 \sim 15.0$  である。

【0 0 3 2】

軸比が  $20.0$  を超える場合には、粒子の絡み合いが多くなり、芯粒子粉末の

粒子表面へのアルコキシシランによる均一な被覆処理及びカーボンブラック微粒子粉末による均一な付着処理が困難となる。軸比が 2. 0 未満の場合には、得られる磁気記録媒体の塗膜強度が小さくなる。

【0 0 3 3】

芯粒子粉末の長軸径の幾何標準偏差値は 2. 0 以下が好ましく、より好ましくは 1. 8 以下であり、更に好ましくは 1. 6 以下である。幾何標準偏差値が 2. 0 を超える場合には、存在する粗大粒子によって均一な分散が阻害されるため、針状磁性粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシランによる均一な被覆処理及びカーボンブラック微粒子粉末による均一な付着処理が困難となる。幾何標準偏差値の下限值は 1. 0 1 であり、1. 0 1 未満のものは工業的に得られ難い。

【0 0 3 4】

芯粒子粉末の B E T 比表面積値は  $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  が好ましく、より好ましくは  $25 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更により好ましくは  $28 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$  である。B E T 比表面積値が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  未満の場合には、芯粒子粉末が粗大であったり、粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、得られる針状黒色複合磁性粒子粉末もまた粗大粒子となり、これを用いて磁気記録層を形成した場合には、塗膜の表面平滑性が損なわれやすい。B E T 比表面積値が  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  を超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、芯粒子粉末の粒子表面へのアルコキシシランによる均一な被覆処理及びカーボンブラック微粒子粉末による均一な付着処理が困難となる。

【0 0 3 5】

芯粒子粉末の黒色度は、通常  $L^*$  値の下限值が 1 8. 0 を超え、上限値は 3 4、好ましくは 3 2 である。 $L^*$  値が 3 4 を超える場合には、明度が高くなり十分な黒色度を有する針状黒色複合磁性粒子粉末を得ることができない。

【0 0 3 6】

芯粒子粉末の体積固有抵抗値は、通常  $5. 0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  以下である。

【0 0 3 7】

芯粒子粉末のミリスチン酸吸着量は、通常  $0. 40 \sim 1. 5 \text{ mg}/\text{m}^2$  程度である。

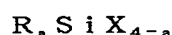
【 0 0 3 8 】

芯粒子粉末の磁気特性は、コバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末の場合、保磁力値は 5 0 0 ~ 1 7 0 0 O e が好ましく、より好ましくは 5 5 0 ~ 1 7 0 0 O e であって、飽和磁化値は 6 0 ~ 9 0 e m u / g が好ましく、より好ましくは 6 5 ~ 9 0 e m u / g であり、鉄を主成分とする針状金属磁性粒子及び針状鉄合金磁性粒子粉末の場合、保磁力値は 8 0 0 ~ 3 5 0 0 O e が好ましく、より好ましくは 9 0 0 ~ 3 5 0 0 O e であって、飽和磁化値は 9 0 ~ 1 7 0 e m u / g が好ましく、より好ましくは 1 0 0 ~ 1 7 0 e m u / g である。

【 0 0 3 9 】

本発明におけるアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物（以下、「オルガノシラン化合物」という。）は、化 1 で表わされるアルコキシシランから、乾燥乃至加熱工程を経て生成するオルガノシラン化合物である。

【 化 1 】



R :  $-C_6H_5$ ,  $-(CH_3)_2CHCH_2$ ,  $-n-C_mH_{2m+1}$

X :  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$

m : 1 ~ 18 の整数

a : 0 ~ 3 の整数

【 0 0 4 0 】

アルコキシシランとしては、具体的には、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

カーボンブラックの脱離率及び付着効果を考慮すると、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物が好ましく、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランから生成

するオルガノシラン化合物が最も好ましい。

【0042】

オルガノシラン化合物の被覆量は、オルガノシラン化合物を被覆した芯粒子粉末に対し、Si換算で0.02～5.0重量%であることが好ましく、より好ましくは0.03～4.0重量%であり、更により好ましくは0.05～3.0重量%である。

【0043】

0.02重量%未満の場合には、黒色度、体積固有抵抗値及びミリスチン酸吸着量を改良できる程度にカーボンブラックを十分付着させることが困難である。

【0044】

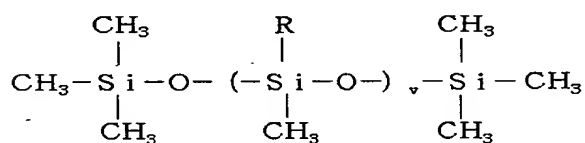
5.0重量%を超える場合には、カーボンブラックを十分付着させることはできるが、付着効果が飽和しており必要以上に添加する意味がない。

【0045】

本発明におけるポリシロキサンは、化2で表わされるポリシロキサン、化3で表わされる変成ポリシロキサン、化4で表わされる末端変成ポリシロキサンまたはこれらの混合物を用いることができる。

【0046】

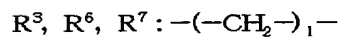
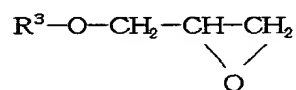
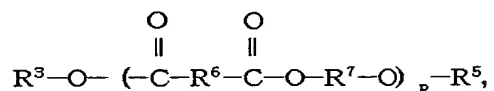
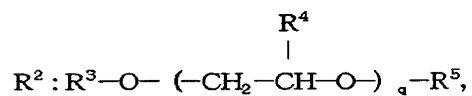
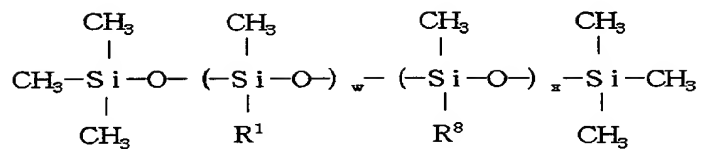
【化2】



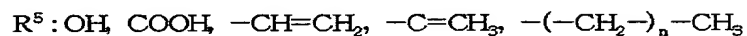
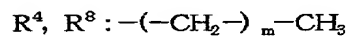
R<sup>1</sup>: H, CH<sub>3</sub>      v: 15～450

【0047】

【化 3】



( $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は同じであっても異なってもよい)



$l: 1 \sim 15$

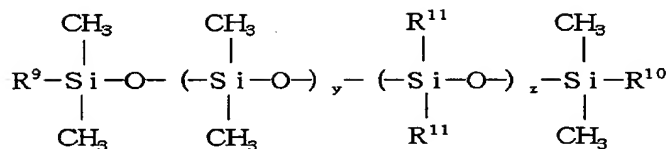
$m, n: 0 \sim 15$

$w: 1 \sim 50$

$x: 1 \sim 300$

【0048】

【化 4】



$\text{R}^9, \text{R}^{10}: -\text{OH}, \text{R}^{12}\text{OH}, \text{R}^{13}\text{COOH}$

( $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10}$ は同じであっても異なってもよい)

$\text{R}^{11}: -\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}^{12}, \text{R}^{13}: -(\text{CH}_2)_p-$

$l: 1 \sim 15$

$y: 1 \sim 200$

$z: 0 \sim 100$

【0 0 4 9】

カーボンブラックの脱離率及び付着効果を考慮すると、メチルヒドロジェンシロキサン単位を有するポリシロキサン、ポリエーテル変成ポリシロキサン及び末端がカルボン酸で変成された末端カルボン酸変成ポリシロキサンが好ましい。

【0 0 5 0】

ポリシロキサンの被覆量は、ポリシロキサンを被覆した芯粒子粉末に対し、Si換算で0.02～5.0重量%であることが好ましく、より好ましくは0.03～4.0重量%であり、更により好ましくは0.05～3.0重量%である。

【0 0 5 1】

0.02重量%未満の場合には、黒色度や体積固有抵抗値及びミリスチン酸吸着量を改良できる程度にカーボンブラックを十分付着させることが困難である。

【0 0 5 2】

5.0重量%を超える場合には、カーボンブラックを十分付着させることはできるが、付着効果が飽和しており必要以上に添加する意味がない。

【0 0 5 3】

本発明におけるカーボンブラックは、層間が接着された少なくとも2層がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物被覆又はポリシロキサン被覆に付着されている。

【0054】

カーボンブラック微粒子粉末は、市販のファーンেসブラック、チャンネルブラック等を使用することができ、具体的には、# 3 0 5 0、# 3 1 5 0、# 3 2 5 0、# 3 7 5 0、# 3 9 5 0、MA 1 0 0、MA 7、# 1 0 0 0、# 2 4 0 0 B、# 3 0、MA 7 7、MA 8、# 6 5 0、MA 1 1、# 5 0、# 5 2、# 4 5、# 2 2 0 0 B、MA 6 0 0 等（商品名：三菱化学株式会社（製））シースト 9 H、シースト 7 H、シースト 6、シースト 3 H、シースト 3 0 0、シースト FM 等（商品名、東海カーボン株式会社（製））、R a v e n 1 2 5 0、R a v e n 8 6 0、R a v e n 1 0 0 0、R a v e n 1 1 9 0 U L T R A（商品名：コロンビヤン・ケミカルズ・カンパニー（製））、ケッチェンブラック EC、ケッチェンブラック EC 6 0 0 J D（商品名：ケッチェンブラック・インターナショナル株式会社（製））、BLACK PEARLS-L、BLACK PEARLS 1 0 0 0、BLACK PEARLS 4 6 3 0、VULCAN XC 7 2、REGAL 6 6 0、REGAL 4 0 0（商品名：キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク（製））等が使用できる。

【0055】

ミリスチン酸吸着量の低減効果を考慮すれば、粉体 pH 値が 9. 0 以下のカーボンブラック微粒子粉末を用いることが好ましく、具体的には # 3 0 5 0、# 3 1 5 0、# 3 2 5 0、# 3 7 5 0、# 3 9 5 0、MA 1 0 0、MA 7、# 1 0 0 0、# 2 4 0 0 B、# 3 0、MA 7 7、MA 8、# 6 5 0、MA 1 1、# 5 0、# 5 2、# 4 5、# 2 2 0 0 B、MA 6 0 0 等（商品名：三菱化学株式会社（製））シースト 9 H、シースト 7 H、シースト 6、シースト 3 H、シースト 3 0 0、シースト FM 等（商品名、東海カーボン株式会社（製））、R a v e n 1 2 5 0、R a v e n 8 6 0、R a v e n 1 0 0 0、R a v e n 1 1 9 0 U L T R A（商品名：コロンビヤン・ケミカルズ・カンパニー（製））、BLACK PEARLS-L、BLACK PEARLS 1 0 0 0、BLACK PEARLS 4 6 3 0、REGAL 6 6 0、REGAL 4 0 0（商品名：キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク（製））が好ましい。

【0056】



更に、オルガノシラン化合物被覆層又はポリシロキサンへのより均一な付着処理を考慮すれば、DBP吸油量が180ml/100g以下であるカーボンプラック微粒子粉末を用いることがより好ましく、具体的には#3050、#3150、#3250、MA100、MA7、#1000、#2400B、#30、MA77、MA8、#650、MA11、#50、#52、#45、#2200B、MA600等（商品名：三菱化学株式会社（製））シースト9H、シースト7H、シースト6、シースト3H、シースト300、シーストFM等（商品名、東海カーボン株式会社（製））、Raven 1250、Raven 860、Raven 1000、Raven 1190ULTRA（商品名：コロニヤン・ケミカルズ・カンパニー（製））、BLACK PEARLS-L、BLACK PEARLS 1000、BLACK PEARLS 4630、REGAL 660、REGAL 400（商品名：キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク（製））がより好ましい。

【0057】

付着処理に用いるカーボンプラック微粒子粉末の平均粒子径は0.002~0.05 $\mu$ mが好ましく、より好ましくは0.002~0.035 $\mu$ m程度である。

【0058】

付着処理に用いるカーボンプラック微粒子粉末の平均粒子径が0.002 $\mu$ m未満の場合には、カーボンプラック微粒子粉末があまりに微細となるため、取扱いが困難となる。

【0059】

0.05 $\mu$ mを超える場合には、カーボンプラック微粒子粉末の粒子サイズが大きいため、アルコキシシラン被覆又はポリシロキサン被覆へ均一に付着させるために非常に大きな機械的せん断力等が必要となり、工業的に不利となる。

【0060】

本発明におけるアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物被覆又はポリシロキサン被覆に付着して形成されているカーボンプラックからなる層（以下、カーボンプラックの第1層という。）の付着量は、芯粒子粉末100重量部

に対し 1～10 重量部、好ましくは 3～10 重量部である。

【0061】

1 重量部未満の場合には、カーボンブラックの付着量が不十分であるため、付着している該カーボンブラックに接着可能な接着剤もまた不十分となり、その結果、芯粒子粉末 100 重量部に対してカーボンブラックの総量が 10 重量部を超えるように、第 2 層を構成するカーボンブラック微粒子粉末を添加すると、カーボンブラックの脱離率が増加し、体積固有抵抗値が十分に低減できないばかりか、十分な黒色度も得られず、ミリスチン酸吸着量も改善されない。

【0062】

10 重量部を超える場合には、カーボンブラックが芯粒子の表面から脱離しやすくなり、その結果、得られた針状黒色複合磁性粒子粉末もまた、カーボンブラックが粒子表面から脱離しやすくなる。

【0063】

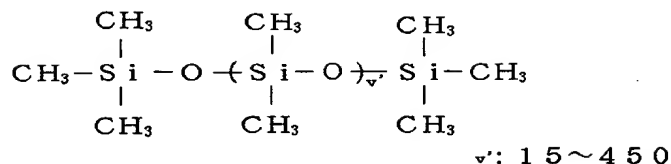
本発明におけるカーボンブラックの上記第 1 層の表面に接着されて形成されているカーボンブラックからなる層（以下、カーボンブラックの第 2 層という。）の接着量は、芯粒子粉末 100 重量部に対し 1～30 重量部、好ましくは 5～25 重量部である。30 重量部を超える場合には、カーボンブラックの脱離率が増加する。

【0064】

本発明におけるカーボンブラックからなる層の層間は、カーボンブラック同志を接着剤で接着すればよい。層間を強固、且つ、均一に接着し、ミリスチン酸吸着量を抑制するためには、化 5 で表されるジメチルポリシロキサンが好ましい。接着剤の量は、芯粒子粉末 100 重量部に対し、0.1 重量部～5 重量部使用することができる。

【0065】

【化 5】



【0066】

接着剤が0.1重量部未満の場合には、カーボンブラックからなる第2層を十分接着させることが困難となり、得られる針状黒色複合磁性粒子粉末のミリスチン酸吸着量を改良できない。

【0067】

5重量部を超える場合には、カーボンブラックを十分付着させることはできるが、効果が飽和しており必要以上に添加する意味がない。

【0068】

本発明におけるカーボンブラック微粒子粉末の総量は、芯粒子粉末100重量部に対し、10重量部を超え、40重量部以下である。

【0069】

10重量部以下の場合には、ミリスチン酸吸着量を $0.3 \text{ mg/m}^2$ 以下に低減することが困難である。40重量部を超える場合には、ミリスチン酸吸着量が $0.01 \text{ mg/m}^2$ 未満となり、磁気記録層表面に浸み出すミリスチン酸の量の調整が困難となる。

【0070】

ミリスチン酸吸着量及びカーボンブラックの脱離率を考慮すれば、カーボンブラックの総量は、11~38重量部が好ましく、より好ましくは12~35重量部である。

【0071】

カーボンブラックの付着厚みは、 $0.03 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以下である。

【0072】

本発明に係る針状磁性粒子粉末の粒子形状や粒子サイズは、芯粒子粉末の粒子

形状や粒子サイズに大きく依存し、芯粒子粉末に相似する粒子形態を有しているとともに、芯粒子よりも若干大きい粒子サイズを有している。

【 0 0 7 3 】

即ち、本発明に係る針状磁性粒子粉末は、平均長軸径が  $0.051 \sim 0.35 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.051 \sim 0.34 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.051 \sim 0.33 \mu\text{m}$  であって、軸比が  $2.0 \sim 20.0$ 、好ましくは  $2.5 \sim 18.0$ 、より好ましくは  $3.0 \sim 15.0$  である。

【 0 0 7 4 】

平均長軸径が  $0.35 \mu\text{m}$  を超える場合には、針状磁性粒子粉末が大粒子となり、これを用いて磁気記録層を形成した場合には、塗膜の表面平滑性が損なわれやすい。平均長軸径が  $0.051 \mu\text{m}$  未満の場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が低下する。

【 0 0 7 5 】

軸比が  $20.0$  を超える場合には、粒子の絡み合いが多くなり、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が悪くなったり粘度が増加する場合がある。軸比が  $2.0$  未満の場合には、得られる磁気記録媒体の塗膜強度が小さくなる。

【 0 0 7 6 】

本発明に係る針状磁性粒子粉末の長軸径の幾何標準偏差値は  $2.0$  以下であることが好ましい。 $2.0$  を超える場合には、存在する粗大粒子が塗膜の表面平滑性に悪影響を与えるために好ましくない。塗膜の表面平滑性を考慮すれば、好ましくは  $1.8$  以下、より好ましくは  $1.6$  以下である。工業的な生産性を考慮すれば、針状磁性粒子粉末の長軸径の幾何標準偏差値の下限值は  $1.01$  であり、 $1.01$  未満のものは工業的に得られ難い。

【 0 0 7 7 】

本発明に係る針状磁性粒子粉末の BET 比表面積値は  $21 \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$  が好ましく、より好ましくは  $26 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更により好ましくは  $29 \sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$  である。BET 比表面積値が  $21 \text{ m}^2/\text{g}$  未満の場合には、針状磁性粒子粉末が粗大であったり、粒子相互間で焼結が生じた粒子となっており、これ

を用いて磁気記録層を形成した場合には、塗膜の表面平滑性が損なわれやすい。BET比表面積値が $160\text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、粒子の微細化による分子間力の増大により凝集を起こしやすいため、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が低下する。

## 【0078】

本発明に係る針状磁性粒子粉末の黒色度は、上限値が $L^*$ 値で22、好ましく $L^*$ 値が21、より好ましく $L^*$ 値が20である。 $L^*$ 値が22を超える場合には、明度が高くなり、黒色度が十分とは言えない。針状磁性粒子粉末の黒色度の下限値は、 $L^*$ 値が15である。

## 【0079】

本発明に係る針状磁性粒子粉末の体積固有抵抗値は、 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、更により好ましくは $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ である。体積固有抵抗値が $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合は、得られる磁気記録媒体の表面電気抵抗値を十分に低減することが困難となる。

## 【0080】

本発明に係る針状磁性粒子粉末は、ミリスチン酸吸着量が $0.01 \sim 0.3\text{ mg}/\text{m}^2$ であり、好ましくは $0.03 \sim 0.29\text{ mg}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.28\text{ mg}/\text{m}^2$ である。

## 【0081】

$0.01\text{ mg}/\text{m}^2$ 未満である場合には、針状磁性粒子粉末に吸着されるミリスチン酸が少ないため、磁気記録層表面に浸み出すミリスチン酸の量の調整が困難となり、繰り返しのテープ使用に対して十分低い摩擦係数を長期間保つことが困難となる。

## 【0082】

$0.3\text{ mg}/\text{m}^2$ を超える場合には、針状磁性粒子粉末に吸着されるミリスチン酸が多くなり、その結果、磁気記録層表面に浸み出すミリスチン酸が少なくなり、得られる磁気記録媒体の走行性を確保することが困難となる。

## 【0083】

針状磁性粒子粉末のカーボンブラックの脱離率は20%以下が好ましく、より好ましくは10%以下である。カーボンブラックの脱離率が20%を超える場合には、磁気記録媒体の製造時において、脱離したカーボンブラックによりビヒクル中での均一な分散が阻害される場合がある。

【0084】

本発明に係る針状磁性粒子粉末の磁気特性は、芯粒子粉末として針状コバルト被着酸化鉄磁性粒子粉末を用いた場合、保磁力値は500～17000eが好ましく、より好ましくは550～17000eであって、飽和磁化値は60～90emu/gが好ましく、より好ましくは65～90emu/gであり、芯粒子粉末として鉄を主成分とする針状金属磁性粒粉末子を用いた場合、保磁力値は800～35000eが好ましく、より好ましくは900～35000eであって、飽和磁化値は90～170emu/gが好ましく、より好ましくは100～170emu/gである。

【0085】

本発明に係る針状磁性粒子粉末は、必要により、芯粒子粉末の粒子表面をあらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれた1種又は2種以上の化合物（以下、「アルミニウムの水酸化物等による被覆」という。）で被覆しておいてもよく、アルミニウムの水酸化物等で被覆しない場合に比べ、芯粒子粉末の粒子表面からのカーボンブラックの脱離をより低減することができるため、磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性が向上する。

【0086】

アルミニウムの水酸化物等による被覆量は、アルミニウムの水酸化物等が被覆された芯粒子粉末に対してAl換算、SiO<sub>2</sub>換算又はAl換算量とSiO<sub>2</sub>換算量との総和で0.01～20重量%が好ましい。

【0087】

0.01重量%未満である場合には、芯粒子粉末の粒子表面からのカーボンブラックの脱離率低減効果が得られないため磁性塗料の製造時におけるビヒクル中への分散性改良効果が得られない。

【 0 0 8 8 】

2 0 重量%を超える場合には、芯粒子粉末の粒子表面からのカーボンブラックの脱離率低減効果が十分に得られるが、必要以上に被覆する意味がない。

【 0 0 8 9 】

アルミニウムの水酸化物等で被覆されている本発明に係る針状磁性粒子粉末は、アルミニウムの水酸化物等で被覆されていない本発明に係る針状磁性粒子粉末の場合とほぼ同程度の粒子サイズ、幾何標準偏差値、B E T比表面積値、黒色度L\*値、体積固有抵抗値、磁気特性及びミリスチン酸吸着量を有している。

【 0 0 9 0 】

また、カーボンブラックの脱離率は、アルミニウムの水酸化物等で被覆することによって向上し、その場合のカーボンブラックの脱離率は、1 0 %以下が好ましく、より好ましくは5 %以下を有している。

【 0 0 9 1 】

次に、本発明に係る磁気記録媒体について述べる。

【 0 0 9 2 】

本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成される針状磁性粒子粉末及び結合剤樹脂を含む磁気記録層とからなる。

【 0 0 9 3 】

非磁性支持体としては、現在、磁気記録媒体に汎用されているポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等の合成樹脂フィルム、アルミニウム、ステンレス等金属の箔や板および各種の紙を使用することができ、その厚みは、その材質により種々異なるが、通常好ましくは1. 0 ~ 3 0 0  $\mu$  m、より好ましくは2. 0 ~ 2 0 0  $\mu$  mである。

【 0 0 9 4 】

磁気ディスクの場合、非磁性支持体としてはポリエチレンテレフタレートが通常用いられ、その厚みは、通常5 0 ~ 3 0 0  $\mu$  m、好ましくは6 0 ~ 2 0 0  $\mu$  mである。磁気テープの場合は、ポリエチレンテレフタレートの場合、その厚みは、通常3 ~ 1 0 0  $\mu$  m、好ましくは4 ~ 2 0  $\mu$  m、ポリエチレンナフタレートの

場合、その厚みは、通常  $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $4 \sim 20 \mu\text{m}$ 、ポリアミドの場合、その厚みは、通常  $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $3 \sim 7 \mu\text{m}$  である。

【0095】

結合剤樹脂としては、現在、磁気記録媒体の製造にあたって汎用されている塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合樹脂、ウレタンエラストマー、ブタジエン-アクリロニトリル共重合樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース等セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン等の合成ゴム系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイソシアネート、電子線硬化型アクリルウレタン樹脂等とその混合物を使用することができる。

【0096】

また、各結合剤樹脂には  $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OP}(\text{O})_2\text{M}_2$ 、 $-\text{NH}_2$  等の極性基（但し、MはH、Na、Kである。）が含まれていてもよい。針状磁性粒子粉末の分散性を考慮すれば、極性基として  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$  を含有している結合剤樹脂が好ましい。

【0097】

非磁性支持体上に形成された磁気記録層の塗膜厚さは、 $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$  の範囲である。 $0.01 \mu\text{m}$  未満の場合には、均一な塗布が困難で塗りむら等が生じやすくなるため好ましくない。 $5.0 \mu\text{m}$  を超える場合には、反磁界の影響のため、所望の電磁変換特性が得られにくくなる。好ましくは  $0.1 \sim 4.0 \mu\text{m}$  の範囲である。

【0098】

磁気記録層中における針状磁性粒子粉末と結合剤樹脂との配合割合は、結合剤樹脂 100 重量部に対し、針状磁性粒子粉末が  $5 \sim 2000$  重量部、好ましくは  $100 \sim 1000$  重量部である。

【0099】

針状磁性粒子粉末が 5 重量部未満の場合には、磁性塗料中の針状磁性粒子粉末が少なすぎるため、塗膜にした時に、針状磁性粒子粉末の連続分散した層が得られず、塗膜表面の平滑性及び塗膜強度が不十分となる。 $2000$  重量部を超える



場合には、結合剤樹脂の量に対して針状磁性粒子粉末が多すぎるため、磁性塗料中で針状磁性粒子粉末が十分に分散されず、その結果、塗膜にした時に、表面が十分平滑な塗膜が得られ難い。また、針状磁性粒子粉末が結合剤樹脂によって十分にバインドされないために、得られた塗膜はもろいものとなりやすい。

【0 1 0 0】

本発明に係る磁気記録媒体は、磁気記録層中に添加するカーボンプラック量を針状磁性粒子粉末 1 0 0 重量部に対して 6 重量部未満にすることができ、好ましくは、5 重量部未満、より好ましくは 3 重量部未満にすることができる。

【0 1 0 1】

また、粒子サイズが大きい針状黒色複合磁性粒子粉末を磁性粒子粉末として用いた場合には、磁気記録層中へのカーボンプラック微粒子粉末の添加を省略する事も期待できる。

【0 1 0 2】

尚、磁気記録層に、通常の磁気記録媒体の製造に用いられる潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等が必要により結合剤樹脂 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 5 0 重量部程度含まれていてもよい。

【0 1 0 3】

アルミニウムの水酸化物等によって被覆されていないコバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末を芯粒子粉末とする本発明に係る針状磁性粒子粉末を用いた磁気記録媒体には、保磁力値が 5 0 0 ~ 1 7 0 0 O e、好ましくは 5 5 0 ~ 1 7 0 0 O e、角形比（残留磁束密度  $B_r$  / 飽和磁束密度  $B_m$ ）が 0. 8 5 ~ 0. 9 5、好ましくは 0. 8 6 ~ 0. 9 5、塗膜の光沢度が 1 6 5 ~ 3 0 0 %、好ましくは 1 7 0 ~ 3 0 0 %、塗膜表面粗度  $R_a$  が 1 1. 5 nm 以下、好ましくは 2. 0 ~ 1 0. 5 nm、より好ましくは 2. 0 ~ 9. 5 nm、ヤング率は 1 2 4 ~ 1 6 0、好ましくは 1 2 5 ~ 1 6 0、塗膜の線吸収係数が  $1. 7 5 \sim 1 0. 0 \mu m^{-1}$ 、好ましくは  $1. 8 0 \sim 1 0. 0 \mu m^{-1}$ 、表面電気抵抗値が  $1. 0 \times 1 0^8 \Omega / sq$  以下、好ましくは  $7. 5 \times 1 0^7 \Omega / sq$  以下、より好ましくは  $5. 0 \times 1 0^7 \Omega / sq$  以下、走行耐久性が 2 4 分以上、好ましくは 2 5 分以上、摩擦係数が 0. 2 5 ~ 0. 3 0、好ましくは 0. 2 5 ~ 0. 2 9 である。

## 【0104】

アルミニウムの水酸化物等によって被覆されていない鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末を芯粒子粉末とする本発明に係る針状磁性粒子粉末を用いた磁気記録媒体は、保磁力値が800～3500 Oe、好ましくは900～3500 Oe、角形比（残留磁束密度  $B_r$  / 飽和磁束密度  $B_m$ ）が0.85～0.95、好ましくは0.86～0.95、塗膜の光沢度が185～300%、好ましくは195～300%、塗膜表面粗度  $R_a$  が11.5 nm以下、好ましくは2.0～10.5 nm、より好ましくは2.0～9.5 nm、ヤング率は124～160、好ましくは125～160、塗膜の線吸収係数が1.85～10.0  $\mu\text{m}^{-1}$ 、好ましくは1.90～10.0  $\mu\text{m}^{-1}$ 、表面電気抵抗値が $1.0 \times 10^8 \Omega / \text{sq}$ 以下、好ましくは $7.5 \times 10^7 \Omega / \text{sq}$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^7 \Omega / \text{sq}$ 以下、走行耐久性が24分以上、好ましくは、25分以上、摩擦係数が0.25～0.30、好ましくは0.25～0.29である。

## 【0105】

アルミニウムの水酸化物等によって被覆されているコバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末を芯粒子粉末とする本発明に係る針状黒色磁性粒子粉末を用いた磁気記録媒体は、保磁力値が500～1700 Oe、好ましくは550～1700 Oe、角形比（残留磁束密度  $B_r$  / 飽和磁束密度  $B_m$ ）が0.85～0.95、好ましくは0.86～0.95、塗膜の光沢度が170～300%、好ましくは175～300%、塗膜表面粗度  $R_a$  が10.5 nm以下、好ましくは2.0～9.5 nm、より好ましくは2.0～8.5 nm、ヤング率は126～160、好ましくは127～160、塗膜の線吸収係数が1.75～10.0  $\mu\text{m}^{-1}$ 、好ましくは1.80～10.0  $\mu\text{m}^{-1}$ 、表面電気抵抗値が $1.0 \times 10^8 \Omega / \text{sq}$ 以下、好ましくは $7.5 \times 10^7 \Omega / \text{sq}$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^7 \Omega / \text{sq}$ 以下、走行耐久性が26分以上、好ましくは27分以上、摩擦係数が0.21～0.26、好ましくは0.21～0.25である。

## 【0106】

アルミニウムの水酸化物等によって被覆されている鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末を芯粒子粉末とする本発明に係る針状磁性粒子粉末を用いた磁気記

録媒体は、保磁力値が  $800 \sim 3500 \text{ Oe}$ 、好ましくは  $900 \sim 3500 \text{ Oe}$ 、角形比（残留磁束密度  $B_r$  / 飽和磁束密度  $B_m$ ）が  $0.85 \sim 0.95$ 、好ましくは  $0.86 \sim 0.95$ 、塗膜の光沢度が  $190 \sim 300\%$ 、好ましくは  $200 \sim 300\%$ 、塗膜表面粗度  $R_a$  が  $10.5 \text{ nm}$  以下、好ましくは  $2.0 \sim 9.5 \text{ nm}$ 、より好ましくは  $2.0 \sim 8.5 \text{ nm}$ 、ヤング率は  $126 \sim 160$ 、好ましくは  $127 \sim 160$ 、塗膜の線吸収係数が  $1.85 \sim 10.0 \mu\text{m}^{-1}$ 、好ましくは  $1.90 \sim 10.0 \mu\text{m}^{-1}$ 、表面電気抵抗値が  $1.0 \times 10^8 \Omega / \text{sq}$  以下、好ましくは  $7.5 \times 10^7 \Omega / \text{sq}$  以下、より好ましくは  $5.0 \times 10^7 \Omega / \text{sq}$  以下、走行耐久性が 26 分以上、好ましくは 27 分以上、摩擦係数が  $0.21 \sim 0.26$ 、好ましくは  $0.21 \sim 0.25$  である。

【0107】

次に、本発明に係る針状磁性粒子粉末の製造法について述べる。

【0108】

本発明における芯粒子粉末としては、周知のコバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末を使用すればよい。

【0109】

芯粒子粉末のアルコキシシラン又はポリシロキサンによる被覆は、芯粒子粉末とアルコキシシラン溶液又はポリシロキサンを機械的に混合攪拌したり、芯粒子粉末にアルコキシシラン溶液又はポリシロキサンを噴霧しながら機械的に混合攪拌すればよい。添加したアルコキシシラン又はポリシロキサンは、ほぼ全量が芯粒子粉末の粒子表面に被覆される。

【0110】

アルコキシシラン又はポリシロキサンを均一に粒子表面に被覆するためには、芯粒子粉末の凝集をあらかじめ粉碎機を用いて解きほぐしておくことが好ましい。

【0111】

芯粒子粉末とアルコキシシラン溶液又はポリシロキサンの混合攪拌や後述のカーボンブラック微粒子粉末と粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されている芯粒子粉末との混合攪拌を

するための機器としては、粉体層にせん断力を加えることのできる装置が好ましく、殊に、せん断、へらなで及び圧縮が同時に行える装置がより好ましく、例えば、ホイール形混練機、ボール型混練機、ブレード型混練機、ロール型混練機を用いることができる。

【0 1 1 2】

具体的には、ミックスマラー、シンプソンミル、サンドミル、マルチミル、ストツツミル、ウェットパンミル、コナーミル、ヘンシェルミキサー、リングマラー、回転ミル、振動ミル、加圧ニーダ、エクストルーダー及びスクリュミキサーを用いることができる。好ましくは、ミックスマラー、シンプソンミル、サンドミル、マルチミル、ストツツミル、ウェットパンミル、コナーミル、ヘンシェルミキサーであり、殊に、ミックスマラー、シンプソンミル、サンドミル、マルチミルがより好ましい。

【0 1 1 3】

混合攪拌時における条件は、芯粒子粉末の粒子表面にアルコキシシラン又はポリシロキサンができるだけ均一に被覆されるように、線荷重は  $2 \sim 200 \text{ kg/cm}$ 、好ましくは  $10 \sim 150 \text{ kg/cm}$ 、より好ましくは  $15 \sim 100 \text{ kg/cm}$ 、処理時間は  $5 \sim 120$  分、好ましくは  $10 \sim 90$  分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は  $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ 、好ましくは  $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、より好ましくは  $10 \sim 800 \text{ rpm}$  の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0 1 1 4】

アルコキシシラン又はポリシロキサンの添加量は、芯粒子粉末 100 重量部に対して 0.15 ~ 45 重量部が好ましい。0.15 重量部未満の場合には、第 1 層を構成する 1 ~ 10 重量部のカーボンプラックを付着させることが困難である。45 重量部を超える場合には、カーボンプラックを十分付着させることができるが、必要以上に添加する意味がない。

【0 1 1 5】

芯粒子粉末の粒子表面にアルコキシシラン又はポリシロキサンを被覆した後、カーボンプラック微粒子粉末を添加し、混合攪拌してアルコキシシラン被覆又はポリ

シロキサン被覆にカーボンブラックの第 1 層を付着させる。

【0 1 1 6】

カーボンブラック微粒子粉末は、少量ずつを時間をかけながら、殊に 5 ～ 6 0 分間程度をかけて添加するのが好ましい。

【0 1 1 7】

混合攪拌時における条件は、カーボンブラックが均一に付着する様に、線荷重は 2 ～ 2 0 0 k g / c m、好ましくは 1 0 ～ 1 5 0 k g / c m、より好ましくは 1 5 ～ 1 0 0 k g / c m、処理時間は 5 ～ 1 2 0 分、好ましくは 1 0 ～ 9 0 分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は 2 ～ 2 0 0 0 r p m、好ましくは 5 ～ 1 0 0 0 r p m、より好ましくは 1 0 ～ 8 0 0 r p m の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0 1 1 8】

第 1 層を構成するカーボンブラック微粒子粉末の添加量は、芯粒子粉末 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 1 0 重量部である。1 重量部未満の場合には、カーボンブラックの付着量が不十分であるため、付着している該カーボンブラックに接着可能な接着剤もまた不十分となるため、第 2 層を構成するカーボンブラック微粒子粉末を添加しても十分量のカーボンブラックを接着させることが困難となる。

【0 1 1 9】

次いで、カーボンブラックの第 1 層が形成されている中間複合磁性粒子粉末に接着剤を添加して混合攪拌した後、更にカーボンブラック微粒子粉末を添加して混合攪拌して第 1 層の表面にカーボンブラックの第 2 層を接着させた後、乾燥乃至加熱処理する。

【0 1 2 0】

接着剤の混合攪拌時における条件は、カーボンブラック第 1 層が形成されている中間複合磁性粒子粉末の粒子表面へ接着剤が均一に接着するように、線荷重は 2 ～ 2 0 0 k g / c m、好ましくは 1 0 ～ 1 5 0 k g / c m、より好ましくは 1 5 ～ 1 0 0 k g / c m、処理時間は 5 ～ 1 2 0 分、好ましくは 1 0 ～ 9 0 分の範囲で処理条件を適宜処理すればよい。なお、攪拌速度は 2 ～ 2 0 0 0 r p m、好ましくは 5 ～ 1 0 0 0 r p m、より好ましくは 1 0 ～ 8 0 0 r p m の範囲で処理

条件を適宜調整すればよい。

【0 1 2 1】

接着剤の添加量は、芯粒子粉末 1 0 0 重量部に対し、0. 1 ~ 5 重量部である。0. 1 重量部未満の場合には、カーボンブラックからなる第 2 層を十分接着させることが困難となる。5 重量部を超える場合には、接着効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。

【0 1 2 2】

第 2 層を構成するカーボンブラックの混合攪拌時における条件は、カーボンブラックが接着剤に均一に接着するように、線荷重は 2 ~ 2 0 0 k g / c m、好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 k g / c m、より好ましくは 1 5 ~ 1 0 0 k g / c m、処理時間は 5 ~ 1 2 0 分、好ましくは 1 0 ~ 9 0 分の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。なお、攪拌速度は 2 ~ 2 0 0 0 r p m、好ましくは 5 ~ 1 0 0 0 r p m の範囲で処理条件を適宜調整すればよい。

【0 1 2 3】

第 2 層を構成するカーボンブラックの添加量は、芯粒子粉末 1 0 0 重量部に対して 1 ~ 3 0 重量部である。1 重量部未満の場合には、接着剤表面に接着するカーボンブラックが少ないため、ミリスチン酸吸着量を改善することができなるとともに、接着剤が露出した形となり、分散性が低下するとともに体積固有抵抗値をより低減させることが困難となる。3 0 重量部を超える場合には、得られた針状黒色複合磁性粒子粉末の表面からカーボンブラックが脱離しやすくなり、その結果、ビヒクル中における分散性が低下する。

【0 1 2 4】

乾燥乃至加熱工程における処理温度範囲は、通常 4 0 ~ 2 0 0 ℃が好ましく、より好ましくは 6 0 ~ 1 5 0 ℃であり、処理時間は、1 0 分 ~ 1 2 時間が好ましく、3 0 分 ~ 3 時間がより好ましい。アルコキシシランは、この乾燥乃至加熱工程によりオルガノシラン化合物となる。

【0 1 2 5】

芯粒子粉末は、必要により、アルコキシシランの溶液又はポリシロキサンとの混合攪拌に先立って、あらかじめ、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸

化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物で被覆しておいてもよい。

【0 1 2 6】

アルミニウムの水酸化物等による被覆は、芯粒子粉末を分散して得られる水懸濁液に、アルミニウム化合物、ケイ素化合物又は当該両化合物を添加して混合攪拌することにより、又は、必要により、混合攪拌後に pH 値を調整することにより、前記芯粒子粉末の粒子表面に、アルミニウムの水酸化物、アルミニウムの酸化物、ケイ素の水酸化物及びケイ素の酸化物から選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物を被着し、次いで、濾別、水洗、乾燥、粉碎する。必要により、更に、脱気・圧密処理等を施してもよい。

【0 1 2 7】

アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ塩等が使用できる。

【0 1 2 8】

アルミニウム化合物の添加量は、芯粒子粉末に対し Al 換算で 0.01～50 重量%である。0.01 重量%未満である場合には、粒子表面に十分な量のアルミニウムの水酸化物等を被覆することが困難であり、効果的にカーボンブラックの脱離率を改良できない。50 重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。

【0 1 2 9】

ケイ素化合物としては、3 号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が使用できる。

【0 1 3 0】

ケイ素化合物の添加量は、芯粒子粉末に対し SiO<sub>2</sub> 換算で 0.01～50 重量%である。0.01 重量%未満である場合には、粒子表面に十分な量のケイ素の酸化物等を被覆することが困難であり、効果的にカーボンブラックの脱離率を改良できない。50 重量%を超える場合には、被覆効果が飽和するため、必要以上に添加する意味がない。

【0 1 3 1】

アルミニウム化合物とケイ素化合物とを併せて使用する場合の添加量は、芯粒子粉末に対し、Al 換算量と  $\text{SiO}_2$  換算量との総和で 0. 0 1 ~ 5 0 重量%が好ましい。

【0 1 3 2】

次に、本発明に係る磁気記録媒体の製造法について述べる。

【0 1 3 3】

本発明に係る磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、針状磁性粒子粉末と結合剤樹脂及び溶剤を含む塗膜組成物を塗布し塗布膜を形成した後、乾燥して磁気記録層を形成することにより得られる。

【0 1 3 4】

溶剤としては、磁気記録媒体に汎用されているメチルエチルケトン、トルエン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン及びその混合物等を使用することができる。

【0 1 3 5】

溶剤の使用量は、針状磁性粒子粉末 1 0 0 重量部に対してその総量で 6 5 ~ 1 0 0 0 重量部である。6 5 重量部未満では磁性塗料とした場合に粘度が高くなりすぎ塗布が困難となる。1 0 0 0 重量部を超える場合には、塗膜を形成する際の溶剤の揮散量が多くなりすぎ工業的に不利となる。

【0 1 3 6】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0 1 3 7】

芯粒子粉末、中間複合磁性粒子粉末及び針状磁性粒子粉末の平均長軸径及び平均短軸径並びにカーボンブラック微粒子粉末の平均粒子径は、電子顕微鏡写真を 4 倍に拡大した写真 ( $\times 1 2 0 0 0 0$ ) に示される粒子約 3 5 0 個について長軸径、短軸径又は粒子径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0 1 3 8】

軸比は、平均長軸径と平均短軸径との比で示した。



## 【0 1 3 9】

粒子の長軸径の幾何標準偏差値は、下記の方法により求めた値で示した。即ち、上記拡大写真に示される粒子の長軸径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の長軸径と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の長軸径を、縦軸に所定の長軸径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数（積算フルイ下）を百分率でプロットする。

## 【0 1 4 0】

そして、このグラフから粒子の個数が 5 0 % 及び 8 4 . 1 3 % のそれぞれに相当する長軸径の値を読みとり、幾何標準偏差値 = 積算フルイ下 8 4 . 1 3 % における長軸径 / 積算フルイ下 5 0 % における長軸径（幾何平均径）に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が 1 に近いほど、粒子の長軸径の粒度分布が優れていることを意味する。

## 【0 1 4 1】

比表面積値は B E T 法により測定した値で示した。

## 【0 1 4 2】

芯粒子粉末内部や表面に存在する A l 量、S i 量及び C o 量、中間複合針状磁性粒子粉末に被覆されているアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンに含有される S i 量、並びに針状磁性粒子粉末に接着されているジメチルポリシロキサンに含有される S i 量のそれぞれは、「蛍光 X 線分析装置 3 0 6 3 M 型」（理学電機工業株式会社製）を使用し、J I S K 0 1 1 9 の「けい光 X 線分析通則」に従って測定した。

## 【0 1 4 3】

芯粒子粉末中の F e <sup>2+</sup> 含有量は、下記の化学分析法により求めた値で示した。

## 【0 1 4 4】

即ち、不活性ガス雰囲気下において、芯粒子粉末 0 . 5 g に対してリン酸と硫酸とを 2 : 1 の割合で含む混合溶液 2 5 c c を添加し、上記芯粒子粉末を溶解した。この溶解水溶液の希釈液に指示薬としてジフェニルアミンスルホン酸を数滴加えた後、重クロム酸カリウム水溶液を用いた酸化還元滴定を行った。上記希釈

液が紫色を呈した時を終点とし、該終点に至るまでに使用した重クロム酸カリウム水溶液の量から求めた。

【0 1 4 5】

中間複合磁性粒子粉末及び針状磁性粒子粉末に付着しているカーボン量は、「堀場金属炭素・硫黄分析装置 E M I A - 2 2 0 0 型」（株式会社堀場製作所製）を用いて炭素量を測定することにより求めた。

【0 1 4 6】

芯粒子粉末、中間複合磁性粒子粉末、針状磁性粒子粉末及びカーボンブラック微粒子粉末の黒色度は、試料 0. 5 g とヒマシ油 1. 5 c c とをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー 4. 5 g を加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に 6 m i l のアプリケーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約 3 0  $\mu$  m）を作製し、該塗料片について、多光源分光測色計 M S C - I S - 2 D（スガ試験機株式会社製）を用いて測定を行い、J I S Z 8 7 2 9 に定めるところに従って表色指数  $L^*$  値で示した。

【0 1 4 7】

ここで、 $L^*$  値は明度を表わし、 $L^*$  値が小さいほど黒色度が優れていることを示す。

【0 1 4 8】

芯粒子粉末、中間複合磁性粒子粉末及び針状磁性粒子粉末の各粒子粉末の体積固有抵抗値は、まず、粒子粉末 0. 5 g を測り取り、K B r 錠剤成形器（株式会社島津製作所）を用いて、1 4 0 K g / c m<sup>2</sup> の圧力で加圧成形を行い、円柱状の被測定試料を作製した。

【0 1 4 9】

次いで、被測定試料を温度 2 5 ℃、相対湿度 6 0 % の環境下に 1 2 時間以上暴露した後、この被測定試料をステンレス電極の間にセットし、電気抵抗測定装置（model 4 3 2 9 A 横河北辰電気株式会社製）で 1 5 V の電圧を印加して抵抗値  $R$  ( $\Omega$ ) を測定した。

【0 1 5 0】

次いで、被測定（円柱状）試料の上面の面積  $A$  (c m<sup>2</sup>) と厚み  $t_0$  (c m)

を測定し、次式にそれぞれの測定値を挿入して、体積固有抵抗値 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) を求めた。

【0 1 5 1】

$$\text{体積固有抵抗値 } (\Omega \cdot \text{cm}) = R \times (A / t_0)$$

【0 1 5 2】

針状磁性粒子粉末に付着しているカーボンブラックの付着厚みは、透過型電子顕微鏡 JEM-2010 (日本電子株式会社 (製)) を用いて加速電圧 200 kV の条件下で撮影した電子顕微鏡写真を 10 倍に拡大した写真 ( $\times 5, 000, 000$ ) に写っている粒子の表面に付着しているカーボンブラックの平均的な厚み部分を実測し、該実測値を実際の付着厚みに換算し直した値で示した。

【0 1 5 3】

中間複合磁性粒子粉末及び針状磁性粒子粉末に付着しているカーボンブラックの脱離率 (%) は、下記の方法により求めた値で示した。カーボンブラックの脱離率が 0 % に近いほど、針状磁性粒子粉末の粒子表面からのカーボンブラックの脱離量が少ないことを示す。

【0 1 5 4】

試料粒子粉末 3 g とエタノール 40 ml を 50 ml の沈降管に入れ、20 分間超音波分散を行った後、120 分静置し、比重差によって試料粒子粉末と脱離したカーボンブラックを分離した。次いで、この試料粒子粉末に再度エタノール 40 ml を加え、更に 20 分間超音波分散を行った後 120 分静置し、試料粒子粉末と脱離したカーボンブラックを分離した。この試料粒子粉末を 100℃ で 1 時間乾燥させ、前述の「堀場金属炭素・硫黄分析装置 EMI A-2200 型」(株式会社堀場製作所製) を用いて炭素量を測定し、下記式に従って求めた値をカーボンブラックの脱離率 (%) とした。

【0 1 5 5】

$$\text{カーボンブラックの脱離率 } (\%) = \{ (W_a - W_e) / W_a \} \times 100$$

$W_a$  : 試料粒子粉末のカーボンブラック付着量

$W_e$  : 脱離テスト後の試料粒子粉末のカーボンブラック付着量

【0 1 5 6】

塗料粘度は、得られた磁性塗料の 2 5℃における塗料粘度を、E 型粘度計 E M D - R (株式会社東京計器製) を用いて測定し、ずり速度  $D = 1.92 \text{ sec}^{-1}$  における値で示した。

【0 1 5 7】

磁気記録層の塗膜表面の光沢度は、「グロスメーター U G V - 5 D」(スガ試験機株式会社製) を用いて塗膜の 4 5° 光沢度を測定して求めた。

【0 1 5 8】

表面粗度 R a は、「S u r f c o m - 5 7 5 A」(東京精密株式会社製) を用いて塗布膜の中心線平均粗さを測定した。

【0 1 5 9】

塗膜強度は、「オートグラフ」(株式会社島津製作所製) を用いて塗膜のヤング率を測定して求めた。ヤング率は市販ビデオテープ「A V T - 1 2 0 (日本ビクター株式会社製)」との相対値で表した。相対値が高いほど塗膜強度が良好であることを示す。

【0 1 6 0】

芯粒子粉末、中間複合磁性粒子粉末、針状磁性粒子粉末及び磁気記録媒体の磁気特性は、「振動試料型磁力計 V S M - 3 S - 1 5」(東英工業株式会社製) を使用し、外部磁場 1 0 K O e までかけて測定した。

【0 1 6 1】

光透過の程度は、「自記光電分光光度計 U V - 2 1 0 0」(株式会社島津製作所製) を用いて測定した磁気記録媒体の光透過率の値を下記式に挿入して算出した線吸収係数で示した。線吸収係数は、その値が大きいほど光を透しにくいことを示す。

【0 1 6 2】

尚、光透過率の値を測定するにあたっては、上記磁気記録媒体に用いた非磁性支持体と同一の非磁性支持体をブランクとして用いた。

【0 1 6 3】

線吸収係数 ( $\mu \text{ m}^{-1}$ ) =  $\{ \ln (1 / t) \} / F T$

t :  $\lambda = 900 \text{ nm}$  における光透過率 (—)

FT：磁気記録層の膜厚（ $\mu\text{m}$ ）

【0164】

塗布膜の表面電気抵抗値は、被測定塗布膜を温度  $25^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $60\%$  の環境下に  $12$  時間以上暴露した後、幅  $6.5\text{mm}$  の金属製の電極に、幅  $6\text{mm}$  にスリットした塗布膜を、塗布面が金属製電極に接触するように置き、その両端に各  $170\text{g}$  のおもりを付け、電極に塗布膜を密着させた後、電極間に  $500\text{V}$  の直流電圧をかけて表面電気抵抗値を測定した。

【0165】

磁気記録媒体の摩擦係数は、磁気テープ面と金属面（アルミニウム鏡面）との摩擦力を引張試験機テンシロン（株式会社島津製作所製）を用いて測定し、荷重との比から求めた値で示した。

【0166】

磁気記録媒体の走行耐久性は、「Media Durability Tester MDT-3000」（Steinberg Associates 社製）を用いて、負荷  $200\text{gw}$ 、ヘッドとテープとの相対速度  $16\text{m/s}$  における実可動時間で評価した。実可動時間が長いほど走行耐久性が良いことを示す。

【0167】

磁気記録媒体を構成する非磁性支持体及び磁気記録層の各厚みは、下記のようにして測定した。

【0168】

デジタル電子マイクロメーター K351C（安立電気株式会社製）を用いて、先ず、非磁性支持体の膜厚（A）を測定する。次に、非磁性支持体と該非磁性支持体上に形成された磁気記録層との厚み（B）（非磁性支持体の厚みと磁気記録層の厚みとの総和）を同様にして測定する。そして、磁気記録層の厚みは（B）－（A）で示した。

【0169】

＜針状磁性粒子粉末の製造＞

針状マグネタイト粒子粉末に対してコバルトを  $2.38$  重量%、 $\text{Fe}^{2+}$  を  $15.5$  重量%含有するコバルト被着針状マグネタイト粒子粉末（平均長軸径  $0.2$

64  $\mu\text{m}$ 、平均短軸径 0.0334  $\mu\text{m}$ 、軸比 7.9、幾何標準偏差値 1.36、BET 比表面積値 37.8  $\text{m}^2/\text{g}$ 、黒色度  $L^*$  値 22.8、体積固有抵抗値  $6.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、ミリスチン酸吸着量 0.78  $\text{mg}/\text{m}^2$ 、保磁力値 683 Oe、飽和磁化値 81.3  $\text{emu}/\text{g}$ ) 20 kg を、凝集を解きほぐすために、純水 150 l に攪拌機を用いて邂逅し、更に、「TK パイプラインホモミクサー」(製品名、特殊機化工業株式会社製) を 3 回通してコバルト被着針状マグネタイト粒子粉末を含むスラリーを得た。

## 【0170】

次いで、このコバルト被着針状マグネタイト粒子粉末を含むスラリーを横型サンドグラインダー「マイティーミル MHG-1.5 L」(製品名、井上製作所株式会社製) を用いて、軸回転数 2000 rpm において 5 回パスさせて、コバルト被着針状マグネタイト粒子粉末を含む分散スラリーを得た。

## 【0171】

得られた分散スラリーは、325 mesh (目開き 44  $\mu\text{m}$ ) における篩残分は 0% であった。この分散スラリーを濾別、水洗して、コバルト被着針状マグネタイト粒子粉末のケーキを得た。このコバルト被着針状マグネタイト粒子粉末のケーキを 120℃ で乾燥した後、乾燥粉末 11.0 kg をエッジランナー「MP UV-2 型」(製品名、株式会社松本鑄造鉄工所製) に投入して、毎分 21 の窒素を吹き込みながら 30 kg/cm で 15 分間攪拌を行い、粒子の凝集を軽く解きほぐした。

## 【0172】

次に、メチルトリエトキシシラン 220 g を 200 ml のエタノールで混合希釈して得られるメチルトリエトキシシラン溶液を、エッジランナーを稼働させながら粒子の凝集を解きほぐした上記コバルト被着針状マグネタイト粒子粉末に添加し、30 kg/cm の線荷重で 20 分間混合攪拌を行った。なお、この時の攪拌速度は 22 rpm で行った。

## 【0173】

次に、カーボンブラック微粒子粉末 A (粒子形状: 粒状、平均粒子径 0.022  $\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差値 1.68、BET 比表面積値 134  $\text{m}^2/\text{g}$ 、黒色度  $L^*$

値 16.6、pH 値 3.4、DBP 吸油量 89 ml/100 g) 550 g を、エッジランナーを稼動させながら 10 分間かけて添加し、更に 30 kg/cm の線荷重で 30 分間混合攪拌を行い、メチルトリエトキシシラン被覆にカーボンブラックを付着させて、中間複合磁性粒子粉末を得た。なお、この時の攪拌速度は 22 rpm で行った。

## 【0174】

メチルトリエトキシシランの被覆量とカーボンブラックの付着量とを確認するために、得られた中間複合磁性粒子粉末の一部を採取し、乾燥機を用いて 105℃ で 60 分間熟成し、残留している水分、エタノール等を揮散させた。メチルトリエトキシシランの被覆量は、Si 換算で 0.29 重量% であり、カーボンブラックの付着量は 4.73 重量% (芯粒子粉末 100 重量部に対して、5.0 重量部に相当する) であった。電子顕微鏡写真観察の結果、カーボンブラックのほぼ全量がメチルトリエトキシシランから生成するオルガノシラン化合物被覆層に付着していることが認められた。

## 【0175】

次に、ジメチルポリシロキサン 220 g を、エッジランナーを稼動させながら上記中間複合磁性粒子粉末に添加し、60 kg/cm の線荷重で 30 分間混合攪拌を行って、表面にジメチルポリシロキサンが均一に接着されている中間複合磁性粒子粉末を得た。なお、この時の攪拌速度は 22 rpm で行った。

## 【0176】

次に、上記カーボンブラック微粒子粉末 A 1650 g を、エッジランナーを稼動させながら 10 分間かけて添加し、更に 60 kg/cm の線荷重で 30 分間、混合攪拌を行い、カーボンブラックから構成される第 1 層の表面にジメチルポリシロキサンを接着剤としてカーボンブラックからなる第 2 層を接着させて、針状黒色複合磁性粒子粉末を得た。なお、この時の攪拌速度は 22 rpm で行った。

## 【0177】

得られた針状黒色複合磁性粒子粉末を、乾燥機を用いて 80℃ で 120 分間熟成し、残留した水分、エタノール等を揮散させた。この針状黒色複合磁性粒子粉末は、平均長軸径が 0.267  $\mu$ m、平均短軸径が 0.0340  $\mu$ m、軸比が 7

． 9 であった。幾何標準偏差値は 1 ． 3 6 であり、B E T 比表面積値は 4 0 ． 5  $\text{m}^2/\text{g}$ 、黒色度  $L^*$  値は 1 8 ． 9、体積固有抵抗値は  $6 ． 4 \times 1 0^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、ミリスチン酸吸着量は 0 ． 2 6  $\text{mg}/\text{m}^2$ 、カーボンブラックの脱離率は 7 ． 1 %、保磁力値は 6 7 6 O e、飽和磁化値は 7 3 ． 2  $\text{emu}/\text{g}$  であり、カーボンブラックの総量が 1 6 ． 5 8 重量%（芯粒子粉末 1 0 0 重量部に対して 2 0 ． 0 重量部に相当する）、ジメチルポリシロキサンンの被覆量は S i 換算で 0 ． 7 1 重量%であった。電子顕微鏡観察の結果、カーボンブラックがほとんど認められないことから、カーボンブラックのほぼ全量がジメチルポリシロキサンに接着していることが認められた。

【 0 1 7 8 】

また、針状黒色磁性粒子粉末の粒子表面に付着されているカーボンブラックの付着厚みは、0 ． 0 0 1 7  $\mu\text{m}$  であった。

【 0 1 7 9 】

#### < 磁気記録媒体の製造 >

上記で得られた針状磁性粒子粉末 1 2 g、研磨剤（商品名：A K P - 3 0、住友化学株式会社製）1 ． 2 g、カーボンブラック微粒子粉末（商品名：# 2 4 0 0 B、三菱化成株式会社製）0 ． 0 6 g、結合剤樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 3 0 重量%とシクロヘキサノン 7 0 重量%）及びシクロヘキサノンとを混合して混合物（固形分率 7 8 %）を得、この混合物を更にプラストミルで 3 0 分間混練して混練物を得た。

【 0 1 8 0 】

この混練物を 1 4 0 m l ガラス瓶に 1 ． 5 m m  $\phi$  ガラスビーズ 9 5 g、追加結合剤樹脂溶液（スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂 3 0 重量%、溶剤（メチルエチルケトン：トルエン = 1 : 1）7 0 重量%）、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン及びトルエンとともに添加し、ペイントシェーカーで 6 時間混合・分散を行って磁性塗料を得た。その後、潤滑剤及び硬化剤を加え、更に、ペイントシェーカーで 1 5 分間混合・分散した。

【 0 1 8 1 】

得られた磁性塗料の組成は下記の通りであった。



針状磁性粒子粉末	1 0 0 重量部
スルホン酸ナトリウム基を有する	
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂	1 0 重量部
スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂	1 0 重量部
研磨剤 (AKP-30)	1 0 重量部
カーボンブラック微粒子粉末 (# 2 4 0 0 B)	0. 5 重量部
潤滑剤 (ミリスチン酸 : ステアリン酸ブチル = 1 : 2)	3. 0 重量部
硬化剤 (ポリイソシアネート)	5. 0 重量部
シクロヘキサノン	6 5. 8 重量部
メチルエチルケトン	1 6 4. 5 重量部
トルエン	9 8. 7 重量部

【 0 1 8 2 】

得られた磁性塗料の塗料粘度は 2、2 0 2 c P であった。

【 0 1 8 3 】

得られた磁性塗料を厚さ 1 2  $\mu$  m のポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションターを用いて 4 5  $\mu$  m の厚さに塗布した後、磁場中において配向・乾燥し、次いで、カレンダー処理を行った後、6 0  $^{\circ}$  C で 2 4 時間硬化反応を行い 0. 5 インチ幅にスリットして磁気テープを得た。磁気記録層の厚みは 3. 5  $\mu$  m であった。

【 0 1 8 4 】

得られた磁気テープは、保磁力値が 7 2 8 O e、角型比 ( $B_r / B_m$ ) が 0. 8 9、光沢度が 1 7 6 %、表面粗度  $R_a$  が 7. 6 n m、ヤング率 (相対値) が 1 3 6、線吸収係数が 2. 7 7  $\text{cm}^{-1}$ 、表面電気抵抗値が  $1. 1 \times 10^7 \Omega / \text{sq}$ 、走行耐久性が 2 8. 6 分、摩擦係数が 0. 2 6 であった。

【 0 1 8 5 】

【作用】

本発明において最も重要な点は、芯粒子粉末の表面に、該芯粒子粉末 1 0 0 重量部に対し、1 0 重量部を超え、4 0 重量部の多量のカーボンブラックを強固に付着させた場合には、ミリスチン酸吸着量が 0. 0 1 ~ 0. 3  $\text{mg} / \text{m}^2$  である

針状磁性粒子粉末が得られるという事実である。

【0 1 8 6】

本発明に係る針状磁性粒子粉末のミリスチン酸吸着量が低減できた理由については未だ明らかではないが、本発明者は、後出の比較例に示す通り、付着したカーボンブラックが10重量部を超えていても脱離率が20%以上である場合、脱離率が20%未満であっても付着量が10重量部未満である場合のいずれの場合にも針状磁性粒子粉末のミリスチン酸吸着量が $0.3 \text{ mg/m}^2$ 以下にならないことから、芯粒子の粒子表面に形成された緻密なカーボンブラックからなる適当な厚みの付着層と接着剤としてのジメチルポリシロキサンとの相乗作用により、芯粒子粉末の粒子表面に多数存在する水酸基と該水酸基との親和性が高いミリスチン酸が有するカルボキシル基との結合が抑制されたためと考えている。

【0 1 8 7】

本発明に係る上記針状磁性粒子粉末を用いた本発明に係る磁気記録媒体は、低い摩擦係数と優れた走行耐久性を有している。

【0 1 8 8】

本発明に係る磁気記録媒体の摩擦係数を低減できた理由について、本発明者は、磁性層中に多量に含有される針状磁性粒子粉末の粒子表面へのミリスチン酸の吸着が特定範囲内に抑制された結果、ミリスチン酸の適量が調整されながら長期に亘って磁気記録層表面に浸み出すことにより、潤滑剤としての機能が効果的に発揮できたためと考えている。

【0 1 8 9】

本発明に係る磁気記録媒体の走行耐久性が優れている理由について、本発明者は、上記と同様の理由により、ミリスチン酸の適量が調整されながら磁気記録層表面に浸み出すことにより、安定した走行耐久性が得られたものと考えている。

【0 1 9 0】

【実施例】

次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0 1 9 1】

芯粒子 1 ～ 5

公知の製造方法で得られた各種の芯粒子粉末を準備し、上記発明の実施の形態と同様にして凝集が解きほぐされた芯粒子粉末を得た。

【 0 1 9 2 】

芯粒子粉末の諸特性を表 1 に示す。

【 0 1 9 3 】

【表 1】

芯粒子	芯粒子の種類	芯粒子粉末の特性										
		粒子形状	平均長軸径 ( $\mu\text{m}$ )	平均短軸径 ( $\mu\text{m}$ )	軸比 (-)	幾何標準偏差 値 (-)	BET比表面積 値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	保磁力 値 (Oe)	飽和磁化値 (emu/g)	体積固有抵抗値 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	黒色度 L*値 (-)	シリカ酸 吸着量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )
芯粒子1	Co被着マグネイト粒子 (Co含有量=2.65重量%)	針状	0.273	0.0334	8.2	1.39	36.0	690	76.4	$6.5\times 10^8$	24.3	0.78
// 2	Co被着マグネイト粒子 (Co含有量=4.23重量%)	紡錘状	0.210	0.0285	7.4	1.36	40.4	843	78.7	$3.6\times 10^8$	25.6	0.83
// 3	Co被着マグネイト粒子 (Co含有量=2.22重量%) (Fe <sup>2+</sup> 含有量=15.9重量%)	針状	0.291	0.0359	8.1	1.42	31.3	710	82.9	$9.2\times 10^7$	22.9	0.86
// 4	Co被着マグネイト粒子 (Co含有量=4.79重量%) (Fe <sup>2+</sup> 含有量=13.7重量%)	紡錘状	0.149	0.0220	6.8	1.45	52.9	911	81.0	$5.1\times 10^7$	22.8	0.88
// 5	鉄を主成分とする 金属磁性粒子 (Al含有量=2.80重量%) (Co含有量=5.64重量%)	紡錘状	0.125	0.0175	7.1	1.40	53.8	1,927	136.1	$2.1\times 10^7$	22.4	1.01

## 【0194】

## 芯粒子6

芯粒子1の凝集が解きほぐされたコバルト被着針状マグヘマイト粒子粉末20kgと水150lとを用いて、前記発明の実施の形態と同様にしてコバルト被着針状マグヘマイト粒子粉末を含むスラリーを得た。得られたコバルト被着針状マグヘマイト粒子粉末を含む再分散スラリーのpH値を水酸化ナトリウムを用いて10.5に調整し、次いで、該スラリーに水を加えスラリー濃度を98g/lに調整した。このスラリー150lを加熱して60℃とし、このスラリー中に1.0mol/lのアルミン酸ナトリウム溶液5444ml（コバルト被着針状マグヘマイト粒子粉末に対してAl換算で1.0重量%に相当する）を加え、30分間保持した後、酢酸を用いてpH値を7.5に調整した。この状態で30分間保持した後、濾過、水洗、乾燥、粉碎して粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されているコバルト被着針状マグヘマイト粒子粉末を得た。

## 【0195】

この時の主要製造条件を表2に、得られた粒子表面がアルミニウムの水酸化物により被覆されているコバルト被着針状マグヘマイト粒子粉末の諸特性を表3に示す。

## 【0196】

【表 2】

芯粒子	芯粒子 の種類	表面処理工程					
		添加物			被覆物		
		種類	換算 元素	量 (重量%)	種類	換算 元素	量 (重量%)
芯粒子6	芯粒子1	アルミン酸ナトリウム	Al	1.0	A	Al	0.98
＃ 7	＃ 2	3号水ガラス	SiO <sub>2</sub>	0.75	S	SiO <sub>2</sub>	0.72
＃ 8	＃ 3	硫酸アルミニウム	Al	2.0	A	Al	1.93
		3号水ガラス	SiO <sub>2</sub>	0.5	S	SiO <sub>2</sub>	0.46
＃ 9	＃ 4	アルミン酸ナトリウム	Al	3.0	A	Al	2.80
＃ 10	＃ 5	3号水ガラス	SiO <sub>2</sub>	5.0	S	SiO <sub>2</sub>	4.74

【 0 1 9 7 】

【表 3】

芯粒子	表面処理済針状磁性粒子粉末の特性									
	平均 長軸径 ( $\mu\text{m}$ )	平均 短軸径 ( $\mu\text{m}$ )	軸比 (-)	幾何標準 偏差値 (-)	BET比 表面積値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	保磁力値 (Oe)	飽和 磁化値 (emu/g)	体積固有 抵抗値 ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	黒色度 L*値 (-)	シスチン酸 吸着量 (mg/ $\text{m}^2$ )
芯粒子 6	0.273	0.0334	8.2	1.40	36.4	686	75.9	$7.2\times 10^8$	24.3	0.57
" 7	0.210	0.0285	7.4	1.35	40.9	834	78.3	$4.5\times 10^8$	25.6	0.63
" 8	0.292	0.0360	8.1	1.41	32.6	701	81.5	$1.8\times 10^8$	23.3	0.56
" 9	0.150	0.0221	6.8	1.45	54.8	900	79.8	$8.6\times 10^7$	23.0	0.59
" 10	0.126	0.0176	7.2	1.39	56.0	1,899	133.2	$4.3\times 10^7$	22.6	0.76

【0 1 9 8】

芯粒子 7 ~ 1 0

芯粒子粉末の種類、表面処理工程における添加物の種類及び量を種々変えた以外は芯粒子 6 と同様にして表面処理済芯粒子粉末を得た。

【0 1 9 9】

この時の主要処理条件を表 2 に、得られた表面処理済芯粒子粉末の諸特性を表 3 に示す。

【0 2 0 0】

尚、表 2 中の表面処理工程における被覆物の種類は、A がアルミニウムの水酸化物であり、S がケイ素の酸化物を表わす。

【0 2 0 1】

<中間複合磁性粒子粉末の製造>

実施例 1 ～ 1 2 及び比較例 1 ～ 5

芯粒子粉末の種類、被覆工程におけるアルコキシシラン、ポリシロキサン又はシリコン化合物の有無、種類、添加量及びエッジランナーによる処理条件、付着工程におけるカーボンブラック微粒子粉末の種類、添加量及びエッジランナーによる処理条件を種々変えた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして中間複合磁性粒子粉末を得た。使用したカーボンブラック微粒子粉末 B 乃至 F の諸特性を表 4 に示すとともに、この時の主要処理条件を表 5 に、得られた中間複合磁性粒子粉末の諸特性を表 6 に示す。実施例 1 ～ 1 2 の各実施例で得られた中間複合磁性粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、カーボンブラックがほとんど認められないことから、カーボンブラックのほぼ全量がアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物被覆又はポリシロキサン被覆に付着していることが確認された。

【0 2 0 2】



【表 4】

カーボンブラック 微粒子の種類	カーボンブラック微粒子粉末の特性						
	粒子 形状	平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	幾何標 準偏差 値 (-)	BET比 表面積 値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	pH値 (-)	DBP 吸油量 ( $\text{ml}/100\text{g}$ )	黒色度 L*値 (-)
カーボンブラックB	粒状	0.022	1.78	133.5	3.4	84	14.6
〃 C	粒状	0.015	1.56	265.3	3.7	57	15.2
〃 D	粒状	0.030	2.06	84.6	8.0	95	17.0
〃 E	粒状	0.024	1.69	113.6	10.8	102	16.2
〃 F	粒状	0.028	1.71	800.0	7.0	200	15.3

【 0 2 0 3】

【表 5】

実施例 及び 比較例	芯粒子 の種類	中間複合磁性粒子粉末の製造									
		アルコキシラン、ポリシロキサン、シリコン化合物による被覆工程					カーボンブラックの付着工程				
		添加物		エッジランナー処理		被覆量	カーボンブラック		エッジランナー処理		被覆量
		種類	添加量 (重量部)	線荷重 (kg/cm)	時間 (min)	(Si換算) (重量%)	種類	添加量 (重量部)	線荷重 (kg/cm)	時間 (min)	(C換算) (重量%)
実施例 1	芯粒子 1	メチルトリエトキシラン	2.0	60	30	0.28	B	3.0	60	20	2.85
" 2	" 2	メチルトリエトキシラン	1.0	30	30	0.19	B	10.0	30	30	9.06
" 3	" 3	TSF484	1.0	45	20	0.42	C	5.0	45	30	4.75
" 4	" 4	BYK-080	1.0	60	30	0.17	C	5.0	60	30	4.72
" 5	" 5	TSF4770	1.0	45	20	0.35	D	10.0	30	20	9.08
" 6	" 6	メチルトリエトキシラン	2.0	30	30	0.29	D	5.0	45	30	4.74
" 7	" 7	メチルトリエトキシラン	1.5	60	30	0.29	B	7.5	60	30	6.94
" 8	" 8	ジメチルジメトキシラン	3.0	60	20	0.65	C	5.0	30	20	4.75
" 9	" 9	フェニルトリエトキシラン	5.0	45	30	0.66	D	3.0	45	30	2.86
" 10	" 10	イソブチルトリエトキシラン	1.0	60	20	0.14	B	10.0	60	30	9.00
" 11	" 11	メチルトリエトキシラン	1.0	30	20	0.15	E	7.5	60	30	6.96
" 12	" 12	メチルトリエトキシラン	1.0	30	20	0.15	F	7.5	60	30	6.83
比較例 1	" 1	---	---	---	---	---	B	5.0	30	20	4.74
" 2	" 1	メチルトリエトキシラン	0.005	30	20	$7 \times 10^{-4}$	C	5.0	30	20	4.73
" 3	" 1	メチルトリエトキシラン	1.0	30	20	0.15	D	15.0	30	20	13.01
" 4	" 1	$\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシラン	1.0	30	20	0.13	D	5.0	30	20	4.68
" 5	" 1	---	---	---	---	---	D	10.0	30	20	9.08

【0 2 0 4】

【表 6】

実施例 及び 比較例	中間複合磁性粒子粉末の特性										
	平均 長軸径 (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比 (-)	幾何標準 偏差値 (-)	BET比 表面積値 (m <sup>2</sup> /g)	保磁力値 (Oe)	飽和 磁化値 (emu/g)	体積固有 抵抗値 (Ω・cm)	黒色度 L*値 (-)	シスチン酸 吸着量 (mg/m <sup>2</sup> )	カーボンブラ ック脱着率 (%)
実施例1	0.274	0.0336	8.2	1.40	38.0	680	72.8	4.8×10 <sup>4</sup>	19.6	0.44	8.4
＃2	0.212	0.0289	7.3	1.36	43.6	836	73.6	9.6×10 <sup>4</sup>	19.1	0.41	8.8
＃3	0.291	0.0360	8.1	1.43	32.8	700	79.8	8.3×10 <sup>5</sup>	20.1	0.46	7.2
＃4	0.150	0.0222	6.8	1.44	55.3	901	78.1	4.6×10 <sup>5</sup>	19.8	0.48	7.9
＃5	0.127	0.0179	7.1	1.39	56.4	1,908	131.6	2.3×10 <sup>5</sup>	19.1	0.50	8.9
＃6	0.274	0.0336	8.2	1.40	38.6	679	72.5	2.6×10 <sup>4</sup>	19.7	0.39	3.9
＃7	0.212	0.0288	7.4	1.36	43.1	828	73.4	7.3×10 <sup>4</sup>	19.6	0.37	4.2
＃8	0.293	0.0362	8.1	1.43	33.9	696	78.8	5.1×10 <sup>5</sup>	19.4	0.38	3.6
＃9	0.150	0.0221	6.8	1.44	55.2	892	77.3	1.1×10 <sup>5</sup>	19.6	0.39	2.8
＃10	0.128	0.0180	7.1	1.39	59.0	1,889	130.0	2.4×10 <sup>5</sup>	18.5	0.40	4.4
＃11	0.274	0.0337	8.1	1.40	38.6	679	72.6	3.1×10 <sup>4</sup>	19.8	0.51	9.1
＃12	0.274	0.0337	8.1	1.40	38.7	676	72.5	2.2×10 <sup>4</sup>	20.1	0.49	9.6
比較例1	0.273	0.0334	8.2	---	41.8	678	72.5	6.3×10 <sup>7</sup>	22.6	0.66	65.2
＃2	0.273	0.0334	8.2	---	40.2	679	72.6	5.1×10 <sup>7</sup>	22.8	0.67	46.6
＃3	0.275	0.0338	8.1	---	42.9	672	72.3	9.6×10 <sup>6</sup>	19.4	0.54	28.3
＃4	0.273	0.0334	8.2	---	41.1	678	72.8	5.4×10 <sup>7</sup>	22.5	0.71	52.8
＃5	0.273	0.0334	8.2	---	45.6	674	72.4	1.6×10 <sup>7</sup>	22.0	0.60	68.3

【0 2 0 5】

なお、実施例 3～5 の各実施例で使用されている添加物は、いずれもポリシロキサンである。「TSF 4 8 4」（商品名：東芝シリコーン株式会社（製））はメチルヒドロジェンポリシロキサンであり、「BYK-0 8 0」（商品名：ビツケミー・ジャパン株式会社（製））は変成ポリシロキサンであり、「TSF-4 7 7 0」（商品名：東芝シリコーン株式会社（製））は末端カルボキシル変成ポリシロキサンである。

【0 2 0 6】

＜針状黒色複合磁性粒子粉末の製造＞

実施例 1 3～2 4、比較例 6～1 2

中間複合磁性粒子粉末の種類、接着工程における接着剤の種類、添加量及びエッジランナーによる処理条件、第 2 層を構成するカーボンブラックの接着工程におけるカーボンブラック微粒子粉末の種類、添加量及びエッジランナーによる処理条件を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして針状黒色複合磁性粒子粉末を得た。

【0 2 0 7】

尚、実施例 1 3～2 4 の各実施例で得られた針状黒色複合磁性粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、カーボンブラックがほとんど認められないことから、カーボンブラックのほぼ全量が第一層を構成しているカーボンブラックに接着されていることが認められた。

【0 2 0 8】

この時の主要処理条件を表 7 に、得られた針状磁性粒子粉末の諸特性を表 8 に示す。

【0 2 0 9】

【表 7】

実施例 及び 比較例	芯粒子 の種類	針状黒色複合磁性粒子粉末の製造									
		ジメチルポリシロキサン、シリコン化合物による処理工程					カーボンブラックの接着工程				
		添加物		エッジランナー処理		被覆量	カーボンブラック		エッジランナー処理		被覆量
		種類	添加量 (重量部)	線荷重 (kg/cm)	時間 (min)	(S換算) (重量%)	種類	添加量 (重量部)	線荷重 (kg/cm)	時間 (min)	(C換算) (重量%)
実施例13	実施例1	ジメチルポリシロキサン	1.0	60	30	0.31	B	10.0	60	30	9.06
" 14	" 2	ジメチルポリシロキサン	1.5	60	30	0.54	C	15.0	60	30	13.03
" 15	" 3	ジメチルポリシロキサン	2.0	30	20	0.70	D	20.0	45	30	16.45
" 16	" 4	ジメチルポリシロキサン	1.5	60	30	0.53	B	10.0	45	20	9.01
" 17	" 5	ジメチルポリシロキサン	2.0	60	20	0.72	C	10.0	60	30	9.05
" 18	" 6	ジメチルポリシロキサン	1.5	45	30	0.51	D	15.0	60	30	13.00
" 19	" 7	ジメチルポリシロキサン	1.5	75	45	0.51	B	10.0	30	20	9.00
" 20	" 8	ジメチルポリシロキサン	2.0	60	30	0.71	C	10.0	60	30	9.06
" 21	" 9	ジメチルポリシロキサン	3.0	60	25	1.01	D	20.0	60	30	16.48
" 22	" 10	ジメチルポリシロキサン	1.0	30	30	0.30	B	10.0	45	20	9.00
" 23	" 11	ジメチルポリシロキサン	2.0	30	20	0.72	E	10.0	30	30	9.01
" 24	" 12	ジメチルポリシロキサン	3.0	60	30	0.99	F	10.0	60	30	9.03
比較例6	比較例1	ジメチルポリシロキサン	1.0	60	30	0.31	B	10.0	45	30	9.08
" 7	" 2	ジメチルポリシロキサン	1.0	60	30	0.30	C	10.0	60	30	9.00
" 8	" 3	ジメチルポリシロキサン	1.0	60	30	0.30	D	10.0	45	30	9.03
" 9	" 4	ジメチルポリシロキサン	1.0	60	30	0.31	D	10.0	60	30	9.02
" 10	実施例1	---	---	---	---	---	B	10.0	60	30	9.01
" 11	" 1	ジメチルポリシロキサン	0.005	30	20	$2 \times 10^{-3}$	B	10.0	60	30	9.00
" 12	" 1	メチルエチルシラン	1.0	30	20	0.15	B	10.0	60	30	9.05

【0 2 1 0】

【表 8】

実施例 及び 比較例	針状黒色複合磁性粒子粉末の特性										
	平均 長軸径 (μm)	平均 短軸径 (μm)	軸比 (-)	幾何標準 偏差値 (-)	BET比 表面積値 (m <sup>2</sup> /g)	保磁力値 (Oe)	飽和 磁化値 (emu/g)	体積固有 抵抗値 (Ω・cm)	黒色度 L*値 (-)	ミスチン酸 吸着量 (mg/m <sup>2</sup> )	カーボンブラ ック脱着率 (%)
実施例13	0.276	0.0340	8.1	1.40	39.8	672	70.3	5.9×10 <sup>3</sup>	18.6	0.24	7.1
＃14	0.214	0.0295	7.3	1.36	46.5	826	71.6	9.8×10 <sup>3</sup>	18.1	0.22	7.5
＃15	0.294	0.0368	8.0	1.43	36.3	690	78.0	7.3×10 <sup>4</sup>	18.9	0.27	7.7
＃16	0.152	0.0226	6.7	1.44	57.6	893	76.8	6.5×10 <sup>4</sup>	18.8	0.25	6.8
＃17	0.129	0.0174	7.4	1.39	58.9	1,896	126.5	4.1×10 <sup>4</sup>	18.3	0.28	6.9
＃18	0.277	0.0341	8.1	1.40	41.3	670	69.8	4.8×10 <sup>3</sup>	19.0	0.21	4.1
＃19	0.214	0.0292	7.3	1.36	45.3	821	70.1	8.0×10 <sup>3</sup>	18.6	0.23	3.6
＃20	0.295	0.0367	8.0	1.43	35.9	689	76.6	6.5×10 <sup>4</sup>	18.6	0.22	3.5
＃21	0.154	0.0229	6.7	1.44	59.1	883	76.0	2.1×10 <sup>4</sup>	19.1	0.23	4.4
＃22	0.130	0.0183	7.1	1.39	60.3	1,880	125.6	4.1×10 <sup>4</sup>	17.9	0.24	3.1
＃23	0.276	0.0341	8.1	1.40	40.1	671	70.3	3.1×10 <sup>3</sup>	19.2	0.29	8.8
＃24	0.276	0.0340	8.1	1.40	39.9	668	71.6	1.3×10 <sup>3</sup>	19.4	0.28	9.2
比較例6	0.274	0.0336	8.2	---	45.6	668	70.6	6.8×10 <sup>6</sup>	21.8	0.33	30.4
＃7	0.274	0.0336	8.2	---	44.8	669	70.3	6.6×10 <sup>6</sup>	22.0	0.34	24.2
＃8	0.276	0.0340	8.1	---	46.3	666	70.1	2.2×10 <sup>6</sup>	19.0	0.38	21.8
＃9	0.274	0.0336	8.2	---	45.2	668	70.3	7.6×10 <sup>6</sup>	22.0	0.44	26.3
＃10	0.274	0.0336	8.2	---	42.3	670	69.8	3.3×10 <sup>4</sup>	19.3	0.46	51.8
＃11	0.274	0.0336	8.2	---	42.2	670	69.9	3.1×10 <sup>4</sup>	19.2	0.42	37.5
＃12	0.275	0.0338	8.1	---	41.6	671	70.1	1.2×10 <sup>4</sup>	19.0	0.39	21.0

【0 2 1 1】

＜磁気記録媒体の製造＞

実施例 2 5～3 6 及び比較例 1 3～2 5

針状磁性粒子粉末の種類を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして磁気記録媒体を得た。

【0 2 1 2】

この時の主要製造条件及び諸特性を表 9 及び表 1 0 に示す。

【0 2 1 3】

【表 9】

実施例	磁気記録媒体の製造		塗料特性	磁気記録媒体の特性										
	針状磁性 粒子の種類	粉末／ 樹脂の 重量比 (—)		粘度 (cP)	磁性層 の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	保磁力 値 (Oe)	Br/Bm (—)	光沢度 (%)	Ra (nm)	ヤング率 (相対値)	線吸収 係数 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	摩擦 係数 (—)	走行 耐久性 (分)	表面電気 抵抗値 ( $\Omega/\text{sq}$ )
実施例25	実施例13	5.0	2,560	3.5	721	0.87	171	8.6	138	2.63	0.28	26.8	$2.9\times10^6$	
＃26	＃14	5.0	2,283	3.6	846	0.88	178	7.3	134	3.11	0.26	27.6	$6.1\times10^6$	
＃27	＃15	5.0	2,682	3.5	703	0.88	181	7.0	136	2.63	0.28	26.3	$9.1\times10^6$	
＃28	＃16	5.0	2,713	3.2	911	0.87	176	8.1	132	2.80	0.27	26.9	$1.6\times10^7$	
＃29	＃17	5.0	3,830	3.8	1,963	0.87	196	6.9	131	2.86	0.28	26.8	$8.8\times10^6$	
＃30	＃18	5.0	1,968	3.5	726	0.89	176	7.2	141	2.63	0.22	30↑	$1.7\times10^6$	
＃31	＃19	5.0	1,832	3.3	848	0.89	183	7.3	137	2.71	0.23	30↑	$5.6\times10^6$	
＃32	＃20	5.0	1,963	3.4	706	0.89	188	7.0	141	2.78	0.23	30↑	$8.1\times10^6$	
＃33	＃21	5.0	1,932	3.5	910	0.90	181	7.8	136	2.78	0.24	28.4	$1.2\times10^7$	
＃34	＃22	5.0	3,603	3.3	1,953	0.89	206	8.3	136	3.18	0.24	29.2	$2.2\times10^7$	
＃35	＃23	5.0	2,202	3.6	716	0.88	171	8.3	135	2.59	0.30	25.8	$1.3\times10^6$	
＃36	＃24	5.0	2,560	3.6	721	0.88	173	8.3	134	2.61	0.29	26.6	$1.0\times10^6$	



【 0 2 1 4 】

【 表 1 0 】

比較例	磁気記録媒体の製造		塗料特性	磁気記録媒体の特性										
	磁性粒子の種類	粉末／樹脂の重量比(—)		粘度(cP)	磁性層の膜厚(μm)	保磁力値(Oe)	Br/Bm(—)	光沢度(%)	Ra(nm)	ヤング率(相対値)	線吸収係数(μm <sup>-1</sup> )	摩擦係数(—)	走行耐久性(分)	表面電気抵抗値(Ω/sq)
比較例13	芯粒子1	5.0	2,813	3.6	726	0.85	165	10.4	134	0.72	0.36	18.5	6.9×10 <sup>12</sup>	
＃14	＃2	5.0	2,762	3.5	841	0.85	166	10.4	133	0.68	0.38	17.6	1.8×10 <sup>13</sup>	
＃15	＃3	5.0	2,733	3.5	706	0.84	162	10.8	134	1.10	0.38	17.2	9.2×10 <sup>11</sup>	
＃16	＃4	5.0	2,861	3.5	916	0.85	167	11.2	132	1.02	0.36	18.3	4.1×10 <sup>11</sup>	
＃17	＃5	5.0	5,206	3.8	1,996	0.87	195	13.6	129	1.12	0.41	16.4	3.6×10 <sup>11</sup>	
＃18	比較例5	5.0	5,260	3.6	714	0.79	138	21.2	123	1.68	0.41	8.3	1.6×10 <sup>8</sup>	
＃19	＃6	5.0	4,603	3.5	713	0.83	155	15.3	126	1.63	0.36	10.6	8.3×10 <sup>8</sup>	
＃20	＃7	5.0	3,812	3.6	718	0.82	158	14.6	126	1.61	0.37	9.8	7.2×10 <sup>8</sup>	
＃21	＃8	5.0	4,163	3.7	712	0.81	159	13.8	125	1.72	0.38	11.1	1.4×10 <sup>8</sup>	
＃22	＃9	5.0	5,163	3.7	716	0.81	156	14.0	126	1.70	0.42	9.9	6.9×10 <sup>8</sup>	
＃23	＃10	5.0	3,362	3.5	709	0.83	143	18.3	124	1.61	0.43	13.6	4.3×10 <sup>8</sup>	
＃24	＃11	5.0	3,233	3.5	711	0.82	146	16.6	124	1.62	0.41	14.3	3.6×10 <sup>8</sup>	
＃25	＃12	5.0	3,168	3.5	713	0.82	151	15.3	126	1.68	0.39	14.6	3.1×10 <sup>8</sup>	

【 0 2 1 5 】

【発明の効果】

本発明に係る針状磁性粒子粉末は、ビヒクル中における分散性が優れているとともに、より優れた黒色度とより低い体積固有抵抗値を有しており、しかも、ミリスチン酸吸着量が抑制された針状磁性粒子粉末であるので、磁気記録媒体として用いた場合、表面が平滑であって、より優れた黒色度とより低い表面電気抵抗値を有するとともに、磁性層中におけるミリスチン酸の浸み出しを調整できるので、磁気記録媒体用針状磁性粒子粉末として好ましいものである。

【 0 2 1 6 】

本発明に係る磁気記録媒体は、上記針状磁性粒子粉末を用いることにより、表面が平滑であって、より小さい光透過率とより低い表面電気抵抗値を有しており、しかも、摩擦係数が小さく、走行耐久性が優れているので高密度記録用磁気記録媒体として好ましいものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面が平滑であって、より小さい光透過率とより低い表面電気抵抗値とを有しており、しかも、摩擦係数が小さく、走行耐久性が優れている磁気記録媒体を得るために用いられる針状磁性粒子粉末を得る。

【解決手段】 コバルト被着針状磁性酸化鉄粒子粉末又は鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末を芯粒子粉末とし、該芯粒子粉末の粒子表面にアルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンが被覆されており、該被覆の少なくとも1部に上記芯粒子粉末100重量部に対して10重量部を超え、40重量部以下のカーボンブラックが付着されている平均長軸径が0.051～0.35  $\mu\text{m}$ の針状黒色複合磁性粒子粉末であって、該針状黒色複合磁性粒子粉末のミリスチン酸吸着量が0.01～0.3  $\text{mg}/\text{m}^2$ であることを特徴とする磁気記録媒体用針状磁性粒子粉末。

特平 11-324150

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第324150号
受付番号	59901115693
書類名	特許願
担当官	鈴木 ふさゑ 1608
作成日	平成11年11月17日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年11月15日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000166443]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 広島県広島市西区横川新町7番1号  
氏 名 戸田工業株式会社
2. 変更年月日 2000年 3月17日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 広島県広島市西区横川新町7番1号  
氏 名 戸田工業株式会社
3. 変更年月日 2000年 4月17日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号  
氏 名 戸田工業株式会社